PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 13 — 1. Juli 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 15 am 14. Juli 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

J. Weiler, Ramaneffekt und molekulare Anisotropie. S. 489.

Originalmitteilungen:

M. Reiner, Die Berechnung des Einflusses einer festen Wand auf den Aggregatzustand einer Flüssigkeit aus Viskositätsmessungen. S. 499.

J. N. Hummel, Zur Bestimmung der Natur der Höhenstrahlung durch Koinzidenzmessungen. S. 503.

Cl. Münster, Über ein Verfahren zur Prüfung der Planparallelität von Platten und eine Interferenzanordnung. S. 505.

F. Kirchner und H. Raether, Über die Zerstreuung von Kathodenstrahlen durch Kristalloberflächen. Mit Tafel V. S. 510.

L. Bergmann, Über Messungen an Selen-Sperrschicht-Photozellen. S. 513.

Besprechungen:

E. v. Angerer, Wissenschaftliche Photographie. S. 519.

G. A. Bliss, Variationsrechnung. S. 520.

Berichtigung. S. 520.

Personalien. S. 520.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Ramaneffekt und molekulare Anisotropie.

Von J. Weiler.

Einleitung: Durch die Entdeckung des Ramaneffektes wurde der Kreis von Forschern, die sich mit den Problemen der molekularen Lichtzerstreuung beschäftigten, bedeutend erweitert. Diesem glücklichen Umstande ist es zu verdanken, daß die Entwicklung und Klärung der durch den Ramaneffekt angeregten Probleme zu einem guten Teil in der kurzen Zeitspanne von vier Jahren bereits zu einem gewissen Abschluß gelangt ist. Ein solches Teilproblem, dessen Lösung besonders durch die Arbeiten des letzten Jahres weitgehend geklärt worden ist, ist das Problem der „Breite" der ohne Frequenzänderung gestreuten Primärlinien („Rayleighlinien") und der modifizierten Sekundärlinien („Ramanlinien") eines Streuspektrums. Da nur für die Breite der Primärlinien ein direkter Zusammenhang mit der Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit besteht, wird sich das vorliegende Referat hauptsächlich mit diesen zu befassen haben[1]).

Historisches: Bei genauerer Beobachtung der Streulinien in Gasen und Flüssigkeiten, war es bereits den ersten Forschern (1) (2) (3) (4), die sich mit dem Ramaneffekt befaßten, aufgefallen, daß sowohl die Ramanlinien, als auch im besonderen Maße die Rayleighlinien eine mit den üblichen Spektroskopen unaufgelöste Struktur besitzen. Man begnügte sich zunächst damit, diese ganz allgemein in Analogie zur Breite der ultra-roten Banden zu setzen. So wurde von W. Gerlach (3) noch der Ausdruck „Rotationsfrequenzen" für diese „Nebenfrequenzen" vermieden, die man aber nach den heutigen Ergebnissen ohne Bedenken als Ursache für die Breite der primären Streulinien bezeichnen kann. Es ist inzwischen theoretisch (17) und experimentell (2) (6) (7) gelungen die Existenz des reinen Rotationsramanspektrums in unmittelbarer Nachbarschaft der Primärlinie und des Rotationsschwingungsspektrums beiderseits einer Ramanlinie überzeugend nachzuweisen. Ein wesentlicher Beitrag zur Lösung des Problems bedeutete die bereits von Raman und Krishnan ausgesprochene Vermutung (1), daß die Verbreiterung der Rayleighlinien in direktem Zusammenhang mit der molekularen Anisotropie stehen müsse. Die Intensitätsmessungen von Weiler (5) für verschieden starke anisotrope Flüssigkeitsmoleküle, können als Bestätigung der Ansicht von Raman und Krishnan angesehen werden.

I. Gesetzmäßigkeiten für die Frequenzwerte der Rotationsramanlinien.

Theorie: Da für die Struktur der Rayleighlinien die Rotationsramanlinien wesentlich maßgebend sind, so fragen wir zunächst nach der Lage der Rotationsfrequenzen im Streuspektrum eines Körpers.

1) Auf die „Hyperfeinstruktur" der Rayleighlinien, die ebenfalls nicht in direkten Zusammenhang mit der molekularen Anisotropie steht, soll in diesem Referat nicht eingegangen werden. (Siehe z. B. E. H. L. Meyer und W. Ramm, Physik. Zeitschr. **33**, 270, 1932.)

Quantentheoretisch sind die möglichen Rotationszustände eines Rotators gegeben durch:

$$W_j = h \cdot B \cdot (j)(j+1), \qquad (1)$$

wobei $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$ sec^{-1} ist und j die Totalimpulsquantenzahl bedeutet.

Drücken wir die Energien direkt wie üblich in Wellenzahlen aus, so gilt:

$$W_j = h \cdot B_0 (j)(j+1), \qquad (1a)$$

wobei $B_0 = \frac{B}{c} = \frac{27{,}7 \cdot 10^{-40}}{J}$ cm^{-1} ist und J das Trägheitsmoment des Moleküls bedeutet.

Hier sei bereits eingefügt, was zur Berechnung der Intensitäten von Wichtigkeit sein wird, daß das Stefan-Boltzmannsche Verteilungsgesetz:

$$N_j = (2j+1)\, e^{-\frac{Wj}{kT}} \qquad (2)$$

uns direkt die Besetzungszahlen der diskreten Rotationsniveaus angibt.

Berücksichtigt man, daß für die Impulsquantenzahl j die Auswahlregel $j \to j \pm 1$ gilt (Grundzustand Σ-Zustand) und im Ramaneffekt das angeregte Niveau nur über ein Kombinationsniveau erreicht werden kann, so gilt für die beim Ramaneffekt zu beobachtenden Rotationsserien folgendes Gesetz:

$$\Delta\nu = (W_j - W_{j+2})/h \qquad (3)$$

(Stokessche Rotationsserie. *RR* Zweig. Rotverschoben.)

$$\Delta\nu = (W_{j+2} - W_j)/h$$

(Antistokessche Rotationsserie. *PP* Zweig. Violettverschoben.)

Durch Einsetzen von W_j bzw. W_{j+2} aus (1a) ergibt sich:

$$\Delta\nu = \mp B_0 (4j+6) \text{ cm}^{-1}. \qquad (3a)$$

Eine Rotationsramanserie besteht also aus einer Anzahl äquidistanter Linien mit dem Abstand $4B_0$. Die erste Linie erscheint in einem Abstand $6B_0$ von der Mitte der Primärlinie. Die rot- und violettverschobenen Serien liegen symmetrisch zur Primärfrequenz.

Im Gegensatz zu diesem Ergebnis weist das ultrarote Rotationsspektrum eine Linienfolge mit dem halben Abstand $2B_0$ auf, weil hier eine direkte Anregung ohne Zwischenschaltung eines Kombinationsniveaus stattfindet. Das abwechselnde Ausfallen einer Rotationslinie im Ramaneffekt wurde zuerst für *HCl* (2), dann für sämtliche Rotationsspektren (6) beobachtet und kann als unmittelbarer Beweis der erwähnten Bedingung der Kramers-Heisenbergschen Dispersionstheorie angesehen werden.

Experimentelle Ergebnisse: Bei Gasen mit kleinen Trägheitsmomenten, also großen Rotationsfrequenzen wird man nach Formel (3a), wegen der leicht erreichbaren Auflösung der diskreten Rotationsfrequenzen, verhältnismäßig einfache und übersichtliche Streuspektren erwarten dürfen. Bei Gasmolekülen mit größeren Trägheitsmomenten liegen die einzelnen Rotationsfrequenzen so dicht, daß sie von Spektralapparaten gewöhnlichen Auflösungsvermögens nicht mehr getrennt wahrgenommen werden können, sondern nur als diffuse „Flügel" beiderseits der Primärlinie beobachtet werden.

Tabelle I.
Das Rotationsramanspektrum von H_2.

j	$\frac{W_j}{h \cdot c}$	$(2j+1)\, e^{-\frac{Wj}{kT}}$ $(T = 285)$	$\Delta\nu$ berech. cm^{-1}	$\Delta\nu$ beob. cm^{-1}	$j \to j+2$
0	0	1	354	354,6	$0 \to 2$
1	118	1,65	590	587,3	$1 \to 3$
2	354	0,826	826	814,4	$2 \to 4$
3	708	0,194	1062	1034,2	$3 \to 5$
4	1180	0,023	1308	—	—
5	1770	—	—	—	—
6	2488	—	—	—	—

Für die spektrale Beobachtung am günstigsten liegen die Verhältnisse bei H_2. Aus der Tabelle I entnimmt man den Wert für die erste Rotationslinie $0 \to 2$ zu 354 cm^{-1} $(= 6B_0)$. Die übrigen folgen in einem Abstand von 236 cm^{-1} $(= 4B_0)$. Daraus errechnet sich B_0 zu 59 cm^{-1} und das Trägheitsmoment $J = 0{,}470 \cdot 10^{-40}$ grcm^2. In Formel (3a) ist allerdings noch nicht berücksichtigt, daß in den höheren Rotationsniveaus die Gleichgewichtsentfernung der Kerne größer wird, also sich auch das Trägheitsmoment vergrößert. Die Folge davon ist, daß die höheren Glieder der Serie etwas zusammenrücken. Dieser theoretisch erfaßbare Effekt findet in den äußerst genauen Ergebnissen für die $\Delta\nu$-Werte von H_2 (Tabelle I) seine volle Bestätigung.

Auch für *HCl* sind die Rotationsfrequenzen noch bequem mit einem Spektralapparat mittlerer Auflösung getrennt zu beobachten. Aus dem spektroskopisch ermittelten Wert für $B_0 = 10{,}45$ ergibt sich ein Trägheitsmoment $2{,}65 \cdot 10^{-40}$.

Für N_2 hat B_0 den wesentlich kleineren Wert $B_0 = 2{,}0$, so daß die erste Rotationslinie in der Entfernung $6B_0 = 12$ cm^{-1} und die folgenden Serienglieder im Abstand $4B_0 = 8$ cm^{-1} beobachtet werden. Das Trägheitsmoment bestimmt sich hieraus zu $13{,}8 \cdot 10^{-40}$. Für O_2 ist $B_0 = 1{,}439$. Die Rotationslinien liegen entsprechend näher zusammen.

In Tabelle II sind die aus den spektroskopischen Daten des Rotationsramaneffektes berechneten Trägheitsmomente für einige einfache 2- und 3-atomige Moleküle zusammengestellt.

Tabelle II.

Die Trägheitsmomente einiger einfacher Moleküle, berechnet aus den spektroskopischen Daten des Rotationsramaneffekts.

Molekül	H_2	HCl	N_2	O_2	NH_3	CO_2	CH_4
$B_0\,\mathrm{cm}^{-1}$	59	10,45	2	1,44	9,77	0,395	5,3
$J \cdot 10^{40}$	0,470	2,65	13,8	19,2	2,84	70	5,24

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß auch im flüssigen Zustande für H_2, N_2, O_2 diskrete Rotationsfrequenzen beobachtet wurden (7), was als unmittelbarer Beweis gequantelter Rotationszustände auch im flüssigen Zustande angesehen werden kann.

Für mehratomige Moleküle ist eine Auflösung gelungen für NH_3 (8) ($B_0 = 9{,}77$), CO_2 (9) ($B_0 = 0{,}395$), CH_4 (8) ($B_0 = 5{,}3$).

Bei diesen tritt insofern eine Komplizierung ein, als verschiedene, entsprechend den Hauptträgheitsmomenten, sich überlagernde Rotationsserien zu erwarten sind, die die Zuordnung der einzelnen Linien zu einer bestimmten Serie erschweren.

Eine Auflösung so enger Linienfolgen konnte selbstverständlich nur bei Verwendung von Spektralapparaten verhältnismäßig großer Dispersion, also vor allem mit ultravioletter Einstrahlung (2537 Å) gelingen. Außerdem ist eine Ausblendung der Primärfrequenz nötig, um eine Überstrahlung der interessierenden Feinstruktur zu verhindern. Eine Auslöschung der Primärfrequenz erreicht man leicht durch den Kunstgriff, daß man entweder eine Quecksilberabsorptionsschicht (10) in den Weg des gestreuten Lichtes bringt, oder durch Zwischenschaltung eines Nikols es erreicht (13), daß die stark polarisierte Primärfrequenz nahezu ausgelöscht wird, dagegen die stark depolarisierten Rotationslinien bedeutend weniger geschwächt werden.

Für NO (10), dessen Grundzustand nicht ein Σ-, sondern ein Π-Zustand ist (für einen solchen sind auch Übergänge $j \to j$ erlaubt), müssen auch Rotationsramanlinien, die den Übergängen $j \to j \pm 1$ entsprechen, zu beobachten sein. Eine eindeutige Auflösung des Rotationsspektrums ist aber noch nicht erreicht worden. SH_2 (14), C_2H_4 (8), C_2H_2 (12), N_2O und SO_2 (10) zeigen eine deutliche Verbreiterung der Primärlinie, die nach dem bisher Besprochenen zwanglos als unaufgelöste Rotationsfeinstruktur gedeutet werden kann.

Das gleiche gilt für eine große Anzahl von organischen Flüssigkeiten, wie z. B. Benzol (3) (5), deren Primärlinien eine bedeutende Verbreiterung bis zu 200 cm^{-1} nach beiden Seiten von der Linienmitte aufweisen.

II. Gesetzmäßigkeiten für Intensität und Polarisation der Rotationsramanlinien.

A. Quantentheoretische Betrachtungsweise: Wir kommen nun zur Besprechung der Frage nach der Intensität und Polarisation der Rotationsramanlinien.

Eine vollständige Durchrechnung des Problems für zweiatomige Moleküle liegt von C. Manneback (17) vor.

Die Gesamtstreuung der Ramanfrequenz $p \to q$ ist gegeben durch den klassischen Ansatz:

$$S_{pq} = \frac{64\,\pi^4}{3c^2}(\nu + \nu_{pq})^4 \,/\, \mathfrak{m}_{pq}/^2 \quad \begin{matrix} p\ \text{Anfangs-} \\ q\ \text{End-} \end{matrix}\text{Zustand.} \qquad (1)$$

Aus der Kramers-Heisenberg'schen Dispersionstheorie folgt für das Streumoment $\mathfrak{m}_{pq}$:

$$\mathfrak{m}_{pq} = \frac{e^2 \mathfrak{G}}{2h} \sum \left(\frac{\mathfrak{m}_{pk} \cdot \mathfrak{m}_{kq}}{\nu_{kq} - \nu} - \frac{\mathfrak{m}_{kq} \cdot \mathfrak{m}_{pk}}{\nu_{pk} - \nu} \right). \qquad (2)$$

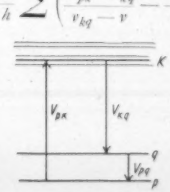

Fig. 1.

Die Summe ist über alle möglichen Zwischenniveaus k zu nehmen, mit denen p und q kombinieren.

$\mathfrak{m}_{pk}$ bedeuten die Strahlungsmomente der Übergänge $p \to k$ für ein molekülfestes Koordinatensystem ($\xi\ \eta\ \zeta$).

Ist die einfallende monochromatische Lichtwelle (Frequenz ν) in der z-Richtung polarisiert, so gelten für das resultierende Streumoment nach einem raumfesten Koordinatensystem (xyz) folgende Gleichungen:

$$\begin{array}{lll}
\text{a)} & M_z^2 = E^2\mu^2 + E^2\gamma^2\, G(j) & \\
 & M_x^2 = M_y^2 = \quad E^2\,{}^1\!/_{15}\,\gamma^2\, F(j) & j \to j \\
\text{b)} & M_z^2 = E^2\,{}^2\!/_{15}\,\gamma^2\, F(j+1) & \\
 & M_x^2 = M_y^2 = E^2\,{}^1\!/_{10}\,\gamma^2\, F(j+1) & j \to j+2 \\
\text{c)} & M_z^2 = E^2\,{}^2\!/_{15}\,\gamma^2\, F(j-1) & \\
 & \cdots\cdots & j \to j-2
\end{array} \qquad (I)$$

QQ-Zweig unverschobene Primärlinie;

RR oder Stokeszweig rotverschoben;

PP oder Antistokeschers Zweig violettverschoben.

Die Komponente $\dot{s}$ des Streumoments schwingt parallel dem elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes. Die Komponenten x und y dagegen bedeuten senkrecht dazu polarisiertes Licht. Sie

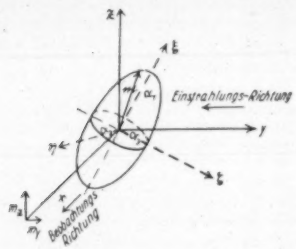

Fig. 2.

stellen also den depolarisierten Anteil des gestreuten Lichtes bei Beobachtung in der y- bzw. in der x-Richtung dar.

Die Konstanten μ (mittlere optische Polarisierbarkeit) und γ (Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit) beschreiben die integralen optischen Eigenschaften des Moleküls. Ist α die elektrische Polarisierbarkeit eines Moleküls, so ist sein Moment gegeben durch die Definitionsgleichung:

$$\mathfrak{m} = \alpha E \tag{3}$$

Die optische Polarisierbarkeit unterscheidet sich von der elektrischen Polarisierbarkeit durch ihre Frequenzabhängigkeit die durch eine Summe von Dispersionsgliedern von der Form:

$$\alpha = \text{const} \sum_{k=0} \frac{f_{ok}}{\nu_{ok}^2 - \nu^2} \tag{4}$$

(f_{ok} die „Ersatzoszillatorenstärken" der Elektroneneigenfrequenzen ν_{ok}) dargestellt werden kann.

Die experimentelle Tatsache der Depolarisation der Streustrahlung bedeutet, daß das induzierte Streumoment $\mathfrak{m}$ nicht mit der Richtung des erregenden Feldes zusammenfällt, α also nicht durch eine skalare Größe, sondern im allgemeinsten Falle durch einen Tensor dargestellt werden muß.

Sind α_1; α_2; α_3 die Hauptwerte des Tensors der optischen Polarisierbarkeit nach drei molekülfesten senkrechten Achsen, so ist die mittlere Polarisierbarkeit μ definiert durch die Gleichung:

$$\mu = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3}. \tag{5}$$

Für den Fall eines symmetrischen Kreisels, für den die Rechnungen von Manneback durchgeführt worden sind, ist $\alpha_2 = \alpha_3$ also

$$\mu = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3}. \tag{5a}$$

Die Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit ist definiert durch

$$\gamma = \alpha_1 - \alpha_2. \tag{6}$$

Für ein isotropes Molekül ist $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ also $\gamma = 0$.

Die Frequenzabhängigkeit von α (Gleichung 4) läßt auch für γ eine Frequenzabhängigkeit erwarten, da verschiedene Elektroneneigenfrequenzen zur Polarisation nach den 3 Richtungen im Molekül beitragen.

Die mittlere Polarisierbarkeit μ (18) berechnet sich aus der Molekularrefraktion R

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_L \mu \tag{7}$$

(M Molekulargewicht, d Dichte)

aus der Gleichung

$$\mu = \frac{3R}{4\pi N_L} \tag{8}$$

(N_L Loschmidtsche Konstante ($60{,}6 \cdot 10^{22}$))

zu ungefähr 10^{-24} cm^3.

Die Anisotropie γ der optischen Polarisierbarkeit (18) berechnet sich aus dem Depolarisationsgrad (ϱ) der klassischen Streustrahlung nach der Formel:

$$\gamma^2 = \frac{45\varrho}{6 - 7\varrho} \mu^2. \tag{9}$$

In Tabelle III, die dem Buche von G. Briegleb und K. L. Wolf (18) „Lichtzerstreuung, Kerreffekt und Molekülstruktur" (Berlin, Gebr. Borntträger 1931) entnommen ist, sind die Werte

Tabelle III.

Die mittlere optische Polarisierbarkeit und Anisotropie einiger einfacher Moleküle, berechnet aus der Molekularrefraktion R und der Depolarisation ϱ der Streustrahlung.

Molekül	R	$100\,\varrho$	$\mu \cdot 10^{25}$	$\gamma \cdot 10^{25}$
H_2	2,05	2,7	8,2	3,8
N_2	4,5	3,6	17,6	9,3
O_2	4,1	6,4	16,0	11,4
Cl_2	11,5	4,3	45,3	28,1
CO_2	6,8	9,8	26,5	22,0
CS_2	22,1	11,5	87,6	78
N_2O	7,7	12,5	30,0	25,0
C_2H_2	8,5	(12)	33,2	33,5
C_6H_6	27,4	4,5	107	64
C_6H_{12}	27,9	1,0	109	9

für R, ϱ, μ und γ für einige einfache Gase zusammengestellt. Man entnimmt aus ihr, daß γ etwa $^1/_2$ bis $^1/_4$ von μ ist, also γ^2 etwa $^1/_4$ bis $^1/_{16}$ von μ^2 ist. Durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichungen I (a) (b) (c) erhält man die Intensität jeder Rotationsramanlinie der drei Serien, wenn

man noch jede Linie mit der durch das Boltzmann-Maxwellsche Verteilungsgesetz gegebenen Besetzungszahl der Ausgangsniveaus multipliziert. Außerdem hat man zu berücksichtigen, daß bei homöopolaren Gasen wie z. B. H_2 und N_2 die geraden und ungeraden Rotationszustände ungleiche statistische Gewichte besitzen, wegen den Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen[1]) (19).

Während sämtliche Linien der QQ-Serie in eine Linie, deren Frequenz gleich der einfallenden Frequenz ist, zusammenfallen, sind die Linien der rotverschobenen RR-Serie und der violettverschobenen PP-Serie in zwei mehr oder weniger ausgebreitete „Flügel" zu beiden Seiten der Primärlinie verteilt.

Aus dieser Tatsache erklärt sich leicht die überragende Intensitätsspitze der Linienmitte, die diese den zahlreichen von jedem Rotationsniveau aus möglichen Übergängen verdankt. Im Gegensatz dazu kommt eine nach Rot ($RR\, j \to j+2$) oder nach Violett ($PP\, j \to j-2$) verschobene Rotationsramanlinie dadurch zustande, daß nur von einem Energieniveau j aus das übernächste $j \pm 2$ erreicht wird.

Berücksichtigt man, daß der Boltzmannsche Gewichtsfaktor jeweils für das Ausgangsniveau einzusetzen ist, so folgt für die antistokesschen Linien im allgemeinen eine etwas geringere Intensität. Ein in den „Flügeln" theoretisch zu erwartendes Maximum, das außer von der Temperatur eine Abhängigkeit vom

$$\begin{aligned} &\text{a)} && M_z = \text{const}\,(\mu^2 + {}^1/_{45}\,\gamma^2) \\ &&& M_x = M_y = \text{const}\,{}^1/_{60}\,\gamma^2 \\ &\text{b, c)} && M_z = \text{const}\,{}^1/_{30}\,\gamma^2 (1 \pm \sqrt{\pi\sigma}) \\ &&& M_x = M_y = \text{const}\,{}^1/_{40}\,\gamma^2 (1 \pm \sqrt{\pi\sigma}) \end{aligned}$$

wobei für den roten Flügel das obere, für den violetten das untere Vorzeichen zu gelten hat[2]).

Die Formeln I und II enthalten die exakte Bestätigung für den bereits von Raman und Krishnan (1) angenommenen Zusammenhang zwischen der Intensität der Rotationsfeinstruktur der Rayleighlinie und der optischen Anisotropie.

Trägheitsmoment aufweisen muß, ist für CO_2 (11) und einige andere Gase beobachtet worden (16). Für Moleküle mit großem Trägheitsmoment rückt dieses so nahe an die Primärlinie heran, daß es schließlich von der „Breite" der Primärlinie überdeckt wird, und nur noch der abfallende Ast zur Beobachtung kommen kann (5).

Da die Funktionen der Impulsquantenzahl j, $F(j \pm 1)$ und $G(j)$ für große j gegen ${}^1/_4$ bzw. ${}^1/_{45}$ konvergieren, vereinfachen sich die Formeln I für höhere Serienglieder durch den Einsatz dieser Konstanten. Bei Molekülen mit größerem Trägheitsmoment, deren erste Glieder einer Rotationsserie durch die „Breite" der Primärlinie überdeckt werden, und also nur die höheren Glieder zur Beobachtung kommen können, ist für die Intensitätsverteilung in den „Flügeln" der Rayleighlinie nur noch die durch das Boltzmann-Maxwellsche Verteilungsgesetz gegebene Häufigkeit der Moleküle in den Ausgangsniveaus maßgebend.

Im Falle einer unaufgelösten Rotationsfeinstruktur interessiert vor allem die Gesamtintensität der Rayleighlinie und ihrer „Flügel". Man erhält sie aus den Gleichungen I durch Summation über sämtliche Rotationslinien.

Von Manneback (17) ist der der Gesamtintensität proportionale Wert für die mittlere Intensität für die Linienmitte und für die PP- und RR-Zweige berechnet worden.

Die von Manneback erhaltenen Gleichungen lauten:

$$\begin{aligned} j \to j \quad & QQ\text{-Zweig} \\ & \text{Rayleighlinie;} \\ \sigma = \frac{h \cdot B}{k \cdot T} \quad & RR\text{- und } PP\text{-Zweig.} \\ & \text{„Flügel" der Rayleighlinie.} \end{aligned} \qquad \text{(II)}$$

Während die Intensität der Rayleighlinie im wesentlichen durch das Quadrat der mittleren Polarisierbarkeit bestimmt ist, ist die Intensität der Flügel durch das Quadrat der optischen Anisotropie bestimmt. Da das Auftreten des Rotationsramaneffekts durch einen von Null verschiedenen Wert von γ bedingt ist, ist die Möglichkeit der Beobachtbarkeit der Rotationsramanlinien mit der bekannten Tatsache (18) verknüpft, daß tatsächlich allen Molekülen ein endlicher Grad von Anisotropie zuzuschreiben ist.

Es wäre von besonderem Interesse, diese einfachen Zusammenhänge zwischen der molekularen Anisotropie und der Intensität der Rotationsramanlinien durch exakte Intensitätsmessungen zu bestätigen. Auf die wenigen hierzu vorliegenden Messungen soll noch im folgenden eingegangen werden.

Aus den Formeln I und II liest man leicht den Polarisationsgrad der unverschobenen Rayleigh-

1) Auf damit zusammenhängende Einzelheiten soll in diesem Referat nicht näher eingegangen werden. Vefgleiche hierzu die zusammenhängende Darstellung von K. W. F. Kohlrausch, Kap. III.

2) Die Formeln II sind von Manneback nur für Moleküle, deren Termsysteme das gleiche statistische Gewicht haben, abgeleitet worden. Nach brieflicher Mitteilung von Herrn Prof. Manneback wird in Bälde eine Ergänzung der Rechnung für homöopolare Moleküle mit wechselnden statistischen Gewichten veröffentlicht werden. Außerdem wird vorausgesetzt, daß $\sigma^2 \ll \sigma$ ist, d. h. daß bei Molekülen mit größerem Trägheitsmoment Molekülrotationen hoher Quantenzahl angeregt sind.

linie und ihrer „Flügel" ab. Ist das einfallende Licht in der z-Richtung polarisiert und beobachten wir das gestreute Licht in der x-Richtung, so ist der Depolarisationsgrad definiert durch $\varrho = J_y/J_z$.

Aus den Formeln I b) c) ersieht man leicht, daß für jede Rotationslinie, also nach II b) c) auch für die gesamten unaufgelösten Zweige der Depolarisationsgrad ein verhältnismäßig hoher ist, nämlich $J_y/J_z = {}^3/_4$.

Dagegen ist die unverschobene Linie sehr wenig depolarisiert. Als Depolarisationsgrad der Rayleighlinie ergibt sich:

$$\varrho = J_y/J_z = \frac{{}^1/_{60}\,\gamma^2}{\mu^2 + {}^1/_{45}\,\gamma^2}.$$

Berücksichtigt man, daß γ^2 etwa 5 bis 15mal kleiner als μ^2 ist, so ergeben sich für den Depolarisationsgrad der Mitte der primären Streulinie Werte zwischen 10^{-1} bis 10^{-2}.

Es sind also nur einige Proz. der Linienmitte depolarisiert im Gegensatz zu dem hohen Depolarisationsgrad von 75 Proz. der Rotationsramanlinien und der Streuintensität der gesamten Flügel.

Dies bemerkenswerte Ergebnis war schon früher von Raman, Krishnan (20) und Bhagavantam (16) experimentell festgestellt worden. Außerdem beruht hierauf die von Barker angegebene Methode (13) zur Schwächung der

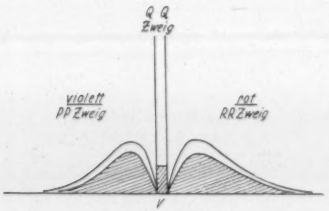

Fig. 3.

stark polarisierten Primärfrequenz durch Zwischenschaltung eines Nikols in den Strahlengang des gestreuten Lichtes.

Das Ergebnis des Besprochenen soll in Fig. 3 noch einmal schematisch zusammengefaßt werden.

Bei der Lichtzerstreuung durch ein zweiatomiges Molekül wird der überwiegende Teil ohne Frequenzänderung gestreut. Diese unverschobene Streulinie ist nur zu wenigen Proz. depolarisiert. Die Existenz stark depolarisierter (75 Proz.) „Flügel", die nur einige Proz. der gesamten Streuintensität ausmachen, ist an einen von 0 verschiedenen Wert der optischen Anisotropie des streuenden Moleküls geknüpft. Die depolarisierten Anteile sind in Fig. 3 durch Schraffierung gekennzeichnet.

Experimentelle Ergebnisse.

Exakte experimentelle Meßergebnisse zu den besprochenen theoretischen Problemen sind bis jetzt nur sehr wenige vorhanden. Zu erwähnen ist vor allem eine Untersuchung von S. Bhagavantam (16), der sich die Aufgabe gestellt hatte, die Intensitäten der Rotationsramanlinien von H_2 zu bestimmen. Bei einem Druck von 50 Atm. wurden die relativen Intensitäten der vier ersten Glieder der Stokesschen Rotationsserie bestimmt und aus dem Intensitätsverhältnis der Rotationsramanlinie $0 \rightarrow 2$ zur Erregerlinie, das relative Intensitätsverhältnis der übrigen zu dieser berechnet. Die Ergebnisse sind mit den nach den Mannebackschen Intensitätsformeln berechneten in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.
Intensitätsverhältnisse in der Stokesschen Rotationsramanserie von H_2.

Rotationslinie		$J_{j \rightarrow j+2}$		$J_{j \rightarrow j+2}/\Sigma J_{QQ}$	
		berech. [1]	beob.	berech.	beob.
$0 \rightarrow 2$	354	2,28	2,3	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$ [2]
$1 \rightarrow 3$	590	6,85	6,4	$13{,}8 \cdot 10^{-3}$	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$
$2 \rightarrow 4$	814	0,97	0,8	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$
$3 \rightarrow 5$	1034	0,64	0,45	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4 \cdot 10^{-3}$
$4 \rightarrow 6$	1770	0,24	—	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	—
ΣJ_{RR}		—	—	$22{,}1 \cdot 10^{-3}$	$(8{,}7 \cdot 10^{-3})$ [2]

Die Intensitäten sind in willkürlichen Einheiten angegeben und gelten für linear polarisiertes einfallendes Primärlicht. Die zur Berechnung nötigen Werte von μ^2 und γ^2 sind aus Tabelle III entnommen. Die Intensität der Linienmitte berechnet sich aus I a) zu 496 in willkürlichen Intensitätseinheiten durch Summation aller Linien der QQ-Serie, die einen wesentlichen Beitrag [2]) zur Gesamtintensität liefern. In allen Werten sind die verschiedenen a priori-Wahrscheinlichkeiten (im Verhältnis 1:3) der Zustände mit geradem und ungeradem j bei H_2 beachtet worden.

1) Der Unterschied der relativen Intensitäten zu den von Manneback (17) angegebenen erklärt sich nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Prof. Manneback dadurch, daß von ihm irrtümlicherweise die Intensitätsverteilung für -14^0 C ausgerechnet wurde. Die oben angegebenen Werte beziehen sich auf $+12^0$ C.

2) Die Formeln II sind für H_2 nicht anwendbar, da 1. den Rotationszuständen nicht das gleiche statistische Gewicht zukommt und 2. σ^2 nicht mehr gegen σ ($\sim {}^1/_3$) vernachlässigt werden kann.

Da die erreichbare Schwärzung einer Rotationslinie auf der photographischen Platte zu gering war, um exakte Messungen mit einem Stufenfilter ausführen zu können, wurden von Bhagavantam die Intensitäten visuell verglichen mit einer Serie von Schwärzungsmarken, die durch Variation der Belichtungszeit erhalten wurden. Die Resultate[1]) können deshalb nach der Angabe von Bhagavantam selbst nicht als exakte und endgültige Resultate gewertet werden, sondern lassen nur Schlüsse auf die ungefähre Größenordnung der Intensitäten zu. Es scheint deswegen auch verfrüht, aus den Messungen von Bhagavantam eine systematische Abweichung in dem Sinne anzunehmen, daß die experimentellen Werte nur die Hälfte der theoretisch berechneten ausmachen.

Für die sämtlichen übrigen Rotationsramanspektren liegen bisher noch keine Intensitätsmessungen vor.

Von besonderem Interesse ist auch die Druckabhängigkeit der Rotationsramanlinien, die ebenfalls von Bhagavantam untersucht wurde.

Tabelle V.
(Zur Druckverbreiterung der Rotationsramanlinien.)

Molekül	$\bar{c}_t$ $\cdot 10^{-4}$	l_t $\cdot 10^{8}$	Z_t $\cdot 10^{-10}$	ν_1 rotat. $\cdot 10^{-10}$	ν_1/Z_t
H_2	17,68	19,6	0,900	354	395
N_2	4,75	10,4	0,445	12	26,5
O_2	4,45	11,2	0,400	8,6	21,6
HCl	4,16	7,8	0,534	62,4	117
NH_3	6,10	7,8	0,782	58,7	75,0
CO_2	3,78	7,15	0,530	2,36	4,5
CH_4	6,28	11,7	0,538	31,8	59

Vergrößert man den Druck des Gases, dessen Streulinien man untersucht, so beobachtet man eine Verbreiterung der einzelnen Rotationsramanlinien. Für N_2 und O_2 wurde von Bhagavantam bei 20 Atm. noch eine aufgelöste Rotationsfeinstruktur erhalten, während bei einem Druck von 30 Atm. diese bereits vollständig verwaschen war. Bei H_2 dagegen machte sich bis zu einem Druck von 50 Atm. eine solche Verbreiterung nur schwach bemerkbar. Eine Erklärung für diese Erscheinung wurde von Bhagavantam in der Weise gegeben, indem er annahm, daß bei Steigerung der molekularen Zusammenstöße bis in die Größenordnung der Frequenzen der Rotationszustände ($\nu_1 = 2B_0 c$) diese so stark gestört werden, daß für die Moleküle in den unteren Rotationszuständen eine geringere Wahrscheinlichkeit resultiert, da für diese keine scharf gequantelten Zustände mehr bestehen können.

Man bestimmt die Anzahl der Zusammenstöße Z_t bei der Temperatur t^0 C, was in Tabelle V für einige einfache Moleküle ausgeführt wurde aus der Gleichung $Z_t = \frac{\bar{c}_t}{l_t}$[1]). Das Verhältnis ν_1/Z_t (Spalte 6 in Tabelle V) gibt den Druck an, für den die Stoßzahl gerade gleich der Rotationsfrequenz der Moleküle im ersten Rotationsniveau geworden ist. Nur unterhalb dieses kritischen Druckes ist nach Bhagavantam eine aufgelöste Rotationsfeinstruktur der Rayleighlinie des betreffenden Gases zu erwarten.

Es kann wohl als ein Zufall bezeichnet werden, daß die früheren Experimente, die eine aufgelöste Struktur ergaben (6) (11), unterhalb dieses kritischen Druckes angestellt wurden. Besonders auffallend ist der niedere Wert von 4,5 Atm. für CO_2 auf den schon Houston und Lewis (11) bei ihrer Untersuchung über das Rotationsramanspektrum von CO_2 aufmerksam geworden waren. Sie fanden, daß nur unterhalb 5 Atm. für CO_2 eine aufgelöste Feinstruktur zu beobachten war.

Nach dem Besprochenen ist es leicht verständlich, daß in Flüssigkeiten immer eine diffuse Struktur beobachtet werden muß, weil in diesen durch die zahlreicheren Zusammenstöße die niederen Rotationsniveaus weitgehend gestört sind, so daß nach der Ansicht Ramans und Bhagavantams (21) eine Änderung der statistischen Verteilung in der Weise erfolgen muß, daß die höheren, weniger gestörten Rotationszustände vor den niederen bevorzugt werden. Die starke Abweichung des Intensitätsverlaufs in den Rayleighlinien organischer Flüssigkeiten von der Boltzmann-Maxwellschen Verteilung, wie sie von Weiler (5) z. B. für Benzol gefunden wurde, scheint diese Ansicht zu bestätigen. Das erstaunliche Ergebnis, daß auch in Flüssigkeiten bei komplizierteren Molekülen eine qualitative Übereinstimmung mit der Theorie von Mannebach besteht, zeigt, daß die nur für zweiatomige Moleküle aufgestellte Theorie auch auf mehratomige ausgedehnt werden könnte. So wertvoll auch die Erfahrungen sein mögen, die man aus der Untersuchung mehratomiger Moleküle gewinnen kann, so bleibt bis zur Ausbildung

[1]) In einer neueren Mitteilung von S. Bhagavantam (26) wird angegeben, daß die Gesamtintensität aller Rotationsramanlinien der Stokeschen (RR) Serie von H_2, $20 \cdot 10^{-3}$ der Primärlinie beträgt. Wird diese Intensität bei natürlichem einfallenden Licht beobachtet, so bleibt die Diskrepanz zu den theoretisch berechneten Werten bestehen (siehe Tab. IV).

[1]) Die Werte von $\bar{c}_t$ (mittlere Geschwindigkeit) und l_t (mittlere Weglänge) sind aus dem Buche: „Die kinetische Theorie der Gase" von O. E. Meyer Breslau 1899 entnommen und auf die Temperatur 12° C umgerechnet.

der dazu nötigen Theorie die Bestätigung der Mannebackschen Theorie auf die Untersuchung der drei homöopolaren Gase H_2, N_2, O_2, deren Grundzustand ein Σ-Zustand ist, beschränkt. Eine Auswertung der Intensitätsmessungen zur Bestimmung der molekularen Anisotropie ist nur möglich, solange die Boltzmann-Maxwellsche Verteilung der Rotationsniveaus besteht, also unterhalb eines gewissen Druckes, dessen Größenordnung in Tabelle V angegeben ist. Da die Stoßzahl in direktem Zusammenhang mit der molekularen Anisotropie stehen muß, wäre eine genaue Untersuchung der Abhängigkeit der Intensitätsverteilung vom Druck zur endgültigen Klärung der hier besprochenen Fragen von großer Bedeutung.

B. Klassische Betrachtungsweise: Die Tatsache, daß sich die primären Streulinien einer Substanz aus zwei vollständig verschieden polarisierten Anteilen zusammensetzen, läßt die berechtigte Frage aufkommen, inwieweit die früheren zahlreichen Depolarisationsmessungen, aus denen die Werte für die molekulare Anisotropie gewonnen wurden, nach diesen neuen Ergebnissen noch zu Recht bestehen. Um eine Beantwortung dieser Frage zu ermöglichen ist es nötig, die von Lord Rayleigh auf klassischer Grundlage für starr angenommene Moleküle abgeleiteten Streuformeln für mit beliebiger Geschwindigkeit rotierende und schwingende Moleküle zu erweitern.

Zuerst wurde dieses Problem von Cabannes (22) und Rocard aufgegriffen. Sie konnten zeigen, daß die klassische Rechnung zwar die Frequenzen der modifizierten Streustrahlung leicht wiederzugeben vermag, während sich für Intensität und Polarisation dem experimentellen Befund völlig widersprechende Werte ergaben. Der Ramaneffekt ist nach den beiden Forschern durch eine Schwebungserscheinung zu erklären. Durch die primär auf das Molekül auftreffende Lichtwelle mit der Frequenz ν wird in diesem ein periodisch wechselndes Streumoment derselben Frequenz induziert (Fig. 2), dem sich die Rotationen und Eigenschwingungen des Moleküls, die eine Variation der Amplitude des Streumoments zur Folge haben, überlagern. Die Fourieranalyse des Streulichtes ergibt außer der unverschobenen Linie je eine Rotationsramanlinie im Abstand $\nu \mp 2\nu_{\text{rot.}}$ symmetrisch zur Primärlinie und so viele Paare von Schwingungsramanlinien $\nu \mp \nu_x$ als das Molekül Eigenschwingungen besitzt. Trotz dieser äußerst einfachen Darstellungsweise zeigt sich die Unzulänglichkeit der klassischen Behandlung des Ramaneffekts besonders deutlich darin, daß sie die gleiche Intensität für die Stokessche und antistokessche Ramanlinie fordert, während die meist bedeutend geringere Intensität der antistokesschen Linien mehrfach festgestellt werden konnte (23).

Trotzdem sollen hier noch einige Arbeiten, die sich der klassischen Rechnungsweise bedienen, erwähnt werden, da sie zu interessanten Resultaten geführt haben, die uns eine Beantwortung der oben gestellten Frage ermöglichen.

Zu unserer Betrachtung legen wir wieder die beiden Koordinatensysteme der Fig. 2 zugrunde. ($x\,y\,z$ ist ein raumfestes, $\xi\,\eta\,\zeta$ ein molekülfestes Koordinatensystem.) Der in der $-y$-Richtung einfallende Primärstrahl der Frequenz ν sei in der z-Richtung polarisiert. Die Rayleighsche Ableitung für die Streuintensität eines anisotropen Moleküls ergibt nach erfolgter Mittelung über sämtliche möglichen räumlichen Lagen des als starr vorausgesetzten Moleküls:

$$J_z = \text{const}\, E^2(\mu^2 + {}^4/_{45}\,\gamma^2)$$
$$J_x = J_y = \text{const}\, E^2\, {}^1/_{15}\gamma^2). \qquad \text{(III)}$$

Die gestreute Welle ist streng monochromatisch. Ihre Frequenz ist die gleiche wie die der Primärwelle.

Wir denken uns nun das Molekül um irgendeine Achse mit der Frequenz $\nu_{\text{rot.}}$ rotieren. Die Rotation können wir uns in zwei Komponenten zerlegt denken und zwar die eine in die ξ-Richtung und die andere Komponente in der $\eta\zeta$-Ebene. Durch die Rotation um die ξ-Achse wird das Ergebnis der Formeln III nicht beeinflußt. Es genügt also die Wirkung einer Rotation nur um eine Achse in der $\eta\,\xi$-Ebene zu bestimmen. Ohne der Allgemeinheit der Rechnung zu schaden, kann z. B. die η-Achse als Rotationsachse gewählt werden. Nach erfolgter Mittelung über sämtliche Lagen der Rotationsachse $0\,\eta$ ergeben sich folgende Gleichungen für die Intensität der unverschobenen Streulinie (ν) („Mitte" der Rayleighlinie) und der beiden um $\mp 2\,\nu_{\text{rot.}}$ verschobenen Rotationsramanlinien:

a) $J_z = \text{const}\, E^2\left(\mu^2 + \frac{1}{45}\gamma^2\right)$ „Mitte" der Rayleighlinie

$J_x = J_y = \text{const}\, E^2 \frac{1}{60}\gamma^2$ (IV)

b, c) $J_z = \text{const}\, E^2 \frac{1}{30}\gamma^2 dN(1 \mp 2\,\nu_{\text{rot.}}/\nu)^4$ „Rot" (—) und „Violett" (+)

$J_x = J_y = \text{const}\, E^2 \frac{1}{40}\gamma^2 dN\,(1 \mp 2\,\nu_{\text{rot.}}/\nu)^4$ verschobene Rotationsramanlinie.

$$dN = \frac{4\pi^2 J}{kT} e^{-\frac{2\pi^2 J}{kT}\nu^2_{\text{rot.}}} \nu_{\text{rot.}}\, d\nu.$$

Die Formeln IV gelten für jede mögliche Rotationsfrequenz. Da die Streuung der modifizierten Strahlung inkohärent ist (sie rührt von Molekülen her, deren Rotationsachsen willkürlich im Raum verteilt sind) ist die Intensität einer Rotationsramanlinie proportional der Anzahl der Moleküle (dN), die die Rotationsfrequenz ν_{rot} haben. Durch Integration über sämtliche Rotationsramanlinien erhält man die gesamte in die „Flügel" gestreute Intensität.

$$\text{(ab)} \quad \begin{aligned} J_z &= \text{const}\, E^2\, \tfrac{1}{30}\gamma^2 \\ J_x = J_y &= \text{const}\, E^2\, \tfrac{1}{40}\gamma^2. \end{aligned} \qquad \text{V.}$$

für jeden „rot" und „violett" verschobenen „Rotationsflügel" der Rayleighlinie.

Die Formeln V, die zuerst von S. Bhagavantam (24) abgeleitet wurden, zeigen eine weitgehende Übereinstimmung mit den von Manneback (17) auf quantentheoretischer Grundlage abgeleiteten Formeln II des vorhergehenden Abschnitts. Der wesentliche Unterschied besteht in der quantentheoretischen Formel in dem Zusatzglied $\sqrt{\pi}\sigma$, wodurch die beobachtete Unsymmetrie der Flügel berücksichtigt wird. Da die klassische Ableitung die Rotationsfrequenzen der Moleküle selbst nach dem Boltzmann-Maxwellschen Gesetz verteilt muß sie zu einer symmetrischen Intensitätsverteilung in den durch die Rotationsramanlinien gebildeten „Flügeln" der Rayleighlinie führen. Dagegen nimmt die Quantentheorie diese Verteilung für die Ausgangsniveaus an, woraus sich die Unsymmetrie und die geringere Intensität der gesamten „Flügel" erklärt. Bemerkenswerter Weise ist die Gesamtintensität beider Flügel bei der klassischen und quantentheoretischen Rechnung dieselbe.

Außerdem ergibt der Vergleich der Formeln IV (a) und V (a, b) mit III das sehr wichtige Ergebnis, daß beide Ableitungen zur gleichen Gesamtstreuintensität und zum gleichen Gesamtdepolarisationsgrad führen. Man überzeugt sich hiervon leicht durch Addition von

$$\underset{\text{aus IV a)}}{J_z(\text{„Mitte"}) + J_z(\text{„Flügel"})} = \underset{\text{aus V a)}}{J_z(\text{„Rayleigh"})}$$
$$\text{aus III.}$$

D. h. daß die gesamte von Rayleigh abgeleitete monochromatische Streuintensität eines räumlich beliebig orientierten starren Moleküls die gleiche ist, wie die eines gleichzeitig mit einer beliebigen Geschwindigkeit rotierenden, nur daß sie außer auf die ursprüngliche Frequenz auf die sie symmetrisch umgebenden „Flügel" verteilt ist. Die quantentheoretische Rechnung ergänzt dieses Ergebnis dahin, daß je nach der Beobachtungstemperatur oder der Größe des Trägheitsmoments, bei Beibehaltung der Gesamtintensität der „Flügel" diese auch unsymmetrisch auf die „Flügel" verteilt sein kann.

Entsprechendes gilt für den Depolarisationsgrad:

$$\varrho = \frac{J_y(\text{„Mitte"}) + J_y(\text{„Flügel"})}{J_z(\text{„Mitte"}) + J_y(\text{„Flügel"})} = \frac{J_y\ (\text{„Rayleigh"})}{J_z(\text{„Rayleigh"})},$$

d. h. der Depolarisationsgrad der gesamten unaufgelösten Streuintensität der Rayleighlinie bleibt auch bei Berücksichtigung der Molekülrotation unverändert.

Die in die Flügel ausgebreitete Streuintensität weist einen verhältnismäßig hohen Depolarisationsgrad auf (75 Proz.), so daß die Linienmitte einen geringeren Depolarisationsgrad als die gesamte Rayleighlinie besitzen muß. Tatsächlich zeigen die Formeln V und IV a), daß nur $^1/_4$ der gesamten depolarisierten Streuintensität in der unverschobenen Linienmitte vorzufinden ist und die restlichen $^3/_4$ in den Flügeln.

Bei mehratomigen Molekülen mit verschiedenen Trägheitsmomenten werden die entsprechenden Ableitungen insofern komplizierter, als die verwickelten Beziehungen zwischen den Hauptträgheitsachsen und den Hauptachsen der Polarisierbarkeit zu berücksichtigen sind. Für den Fall eines symmetrischen Kreisels ergibt sich nach Bhagavantam (24), daß nur $^1/_3$ des gesamten depolarisierten Streulichtes in der Mitte der Rayleighlinie verbleibt, in völliger Übereinstimmung mit den Formeln II von Manneback.

Experimentelle Ergebnisse.

Die im vorigen Abschnitt besprochenen Ergebnisse sind in zweierlei Hinsicht von besonderer Bedeutung. Zunächst beantworten sie uns die aufgeworfene Frage nach der Berechtigung der nach der Rayleighschen Formel (III) bestimmten Werte der molekularen Anisotropie im bejahenden Sinne.

Außerdem wird eine experimentelle Nachprüfung der geforderten Verhältnisse eine Stellungnahme zu der ausgeführten Theorie ermöglichen, die zum Verständnis des Streumechanismus einen wesentlichen Beitrag liefert.

Von Raman (21) und seinen Schülern wurden bereits solche Messungen ausgeführt. Die erstere Frage nach der Gesamtintensität ist wegen der

Schwierigkeit absoluter Intensitätsmessungen experimentell nicht nachzuprüfen. Dagegen ist die Bestimmung des Depolarisationsgrades, die auf einer relativen Intensitätsmessung beruht, leichter auszuführen. Das Prinzip der Messung ist folgendes. Man bestimmt den Depolarisationsgrad mit weitem Spalt und erhält so den Wert für die gesamte unaufgelöste Struktur. Bei Verengung des Spaltes und Verwendung eines Spektralapparates genügender Dispersion, erhält man den Depolarisationsgrad der „Mitte" der Rayleighlinie und deren „Flügel". Die Untersuchung von CO_2 und N_2O von Raman und Bhagavantam (24) hatte das Ergebnis, daß auch bei engem Spalt ein wesentlich höherer (ungefähr der doppelte) Depolarisationsgrad bestimmt wurde, als nach der klassischen Rechnung zu erwarten war. Bei der Diskussion dieser Ergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei der Messung eine Anzahl von Fehlerquellen[1]) zu beachten sind, die die Meßresultate um eine ganze Größenordnung verfälschen können, so daß eine Nachprüfung wünschenswert bleibt.

In Flüssigkeiten muß die gleiche Verteilung des depolarisierten Anteils des Streulichtes auf die Linienmitte und die „Flügel" zu erwarten sein, da dieser den inkohärenten Teil der Streustrahlung ausmacht. Sehen wir von dem komplizierenden Einfluß eines zwischenmolekularen polarisierenden Feldes ab, wie es sicherlich bei nicht viskosen und nicht assoziierenden Flüssigkeiten nicht vorliegt, so muß bei diesen die „Mitte" der Rayleighlinie nur $^1/_3$ des gesamten Depolarisationsgrades besitzen. Messungen von Venkateswaran (25) an organischen Flüssigkeiten (CS_2, C_6H_6 u. $C_6H_5CH_3$) zeigten die gleiche Abweichung wie bei Gasen, nämlich, daß die Linienmitte wesentlich stärker depolarisiert ist. Wegen der erwähnten experimentellen Schwierigkeiten dürfte es aber vor einer exakten Nachprüfung der Messungen verfrüht sein, Korrektionen an der Theorie, die von Raman (21) vorgeschlagen wurden, vorzunehmen.

1) Als Fehlerquellen kommen in Betracht:
1. Relative geringe Intensität des Streulichtes von Gasen und ungenügende Auflösung der Struktur der Rayleighlinie auch bei engem Spalt.
2. Falsches, unpolarisiertes Licht von den Wänden und dem Hintergrund des Streugefäßes.
3. Ungenügend paralleles Primärlicht.
4. Polarisation des Streulichtes durch Prismen und Linsen des benutzten Spektralapparates.
5. Mängel der optischen Methode bei der Bestimmung des ⊥ und ∥ polarisierten Anteils des Streulichtes. (Nicht gleichzeitige Aufnahme beider Streuspektren und relative Intensitätsmessung mit Hilfe eines Stufenfilters, sondern Bestimmung des relativen Intensitätsverhältnisses aus zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen des ⊥ und ∥ polarisierten Streulichtes durch entsprechende Variation der Belichtungszeit.)

Literaturverzeichnis.

1) C. V. Raman, K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London A **122**, 23, 1929.
2) R. W. Wood, Phil. Mag. (VI) **6**, 729, 1928.
3) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (5) **1**, 301, 1929.
4) J. Cabannes, P. Daure, C. R. **186**, 1533, 1928.
5) J. Weiler, Z. f. Phys. **68**, 782, 1931.
6) F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.
7) F. Rasetti, Zeitschr. f. Phys. **61**, 598, 1930.
8) Mc. Lennan, J. C., J. H. Mc. Leod, Nature **123**, 160, 1929.
9) Mc. Lennan, J. C., J. H. Mc. Leod, Trans. Roy. Soc. Can. III/3, **23**, 19, 1929.
10) R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.
11) W. V. Houston, C. M. Lewis, Proc. Nat. Acad. Sciences **17**, 229, 1931.
12) F. Rasetti, Zeitschr. f. Phys. **66**, 646, 1930.
13) E. F. Barker, Phys. Rev. **37**, 330, 1931.
14) S. Bhagavantam, Nature **126**, 502, 1930.
15) S. Bhagavantam, Nature **127**, 817, 1931.
16) S. Bhagavantam, Ind. Journ. **6**, 319, 1931.
17) C. Manneback, Zeitschr. f. Phys. **62**, 224, 1930; **65**, 574, 1930.
18) G. Briegleb, K. L. Wolf, Fortschr. d. Ch. **21**, 3, 1931.
19) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Ramaneffekt. Springer, Berlin 1931, Kap. III.
20) C. V. Raman, K. S. Krishnan, Nature **122**, 882, 1929.
21) C. V. Raman, S. Bhagavantam, Ind. Journ. **6**, 353, 1931.
22) J. Cabannes, Y. Rocard, Journ. Phys. Rad. VI, **10**, 52, 1929.
23) P. Daure, Ann. de phys. **12**, 375, 1929.
24) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. 6, 331, 1931.
25) S. Venkateswaran, Nature **128**, 870, 1931.
26) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. 6, 557, 1931.

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

Abgeschlossen am 4. April 1932.

(Eingegangen 27. April 1932.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Berechnung des Einflusses einer festen Wand auf den Aggregatzustand einer Flüssigkeit aus Viskositätsmessungen.

Von Markus Reiner.

1. Es ist bekannt, daß bei Flüssigkeiten in Grenzschichten gegen andere Flüssigkeiten oder gegen feste Wände Änderungen des Aggregatzustandes eintreten. Solche Änderungen wurden von Langmuir (1) u. a. in Grenzschichten von organischen Flüssigkeiten gegen Wasser, von Woog (2) und Trillat (3) in Grenzschichten von Ölen mit Glas und Metallflächen, von Ornstein (4) und Riwlin (5) in Grenzschichten von anisotropen Flüssigkeiten gegen feste Wände untersucht. Nach den Ansichten von Friedel (6) und Trillat (7) entsteht bei allen Molekülarten stets eine orientierte Randschicht gegen Wände aus Glas oder Metall, wenn die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Hin- und Herbewegung gegen die Fläche gedrückt wird. Alle diese Erscheinungen sind noch verstärkt bei Kolloiden.

Man nimmt an, daß die Grenzschichten tief in die Flüssigkeit hineinreichen. Bartsch (8) stellt fest, daß eine Schicht von nahezu 10000 Ölsäuremolekeln an einer Erzoberfläche haftet. Es gibt verschiedene Methoden, die Dicke dieser Schichten zu messen: als eine neue Methode für die Bestimmung der Dicke der Grenzschicht einer Flüssigkeit gegen eine feste Wand wird im folgenden die Viskositätsmessung vorgeschlagen.

Die Methode beruht auf der Überlegung, daß die Grenzschicht eine andere „Viskosität" besitzen muß als die normale Flüssigkeit. Jedoch besteht hier die Schwierigkeit, daß diese Flüssigkeiten im allgemeinen dem Newtonschen Ansatz für viskose Flüssigkeiten

$$\tau = \eta\,\dot{\gamma} \quad \text{oder} \quad \dot{\gamma} = \varphi\,\tau \tag{1}$$

(wo τ die Tangentialspannung, $\dot{\gamma}$ die tangentiale Komponente der Deformationsgeschwindigkeit, η der Viskositätskoeffizient, φ der Fluiditätskoeffizient ist) nicht gehorchen und daher auch nicht dem Poiseuilleschen Gesetz der Kapillarviskosimetrie

$$Q/t = \varphi\,\frac{\pi R^4}{8\,l}\,p \tag{2}$$

(wo Q die Quantität der in Zeit t durchfließenden Flüssigkeit, p der treibende Druck, R der Radius, l die Länge einer Kapillare ist). Solche Flüssigkeiten wurden von Reiner (9) nicht-Newtonsche Flüssigkeiten genannt und für sie an Stelle des speziellen Ansatzes (1) der allgemeine Ansatz

$$\dot{\gamma} = f(\tau) \tag{3}$$

eingeführt. Man könnte daher der Meinung sein, daß erst das Problem gelöst werden müßte, die Form der unbekannten Funktion $f(\tau)$ zu bestimmen, und nur dann könne man an das Problem dieses Aufsatzes herantreten. Dies ist aber nicht der Fall, wie gleich gezeigt werden wird.

2. Entwickelt man nämlich die Funktion f nach einer Maclaurinschen Reihe, also

$$\dot{\gamma} = f(\tau) = f(0) + \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n\,!}\,\tau^n, \tag{4}$$

so verlangt die Definition der Flüssigkeit ($\gamma = 0$ für $\tau = 0$), daß

$$f(0) = 0, \tag{5}$$

und wenn man einen verallgemeinerten Fluiditätskoeffizienten wie folgt definiert

$$\varphi = \frac{d\dot{\gamma}}{d\tau}, \tag{6}$$

so erhält man aus (4)

$$\varphi = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n-1)!}\,\tau^{n-1} = f'(0) + \sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n-1)!}\,\tau^{n-1}. \tag{7}$$

Die Fluidität der Flüssigkeit ändert sich somit im allgemeinen mit dem Betrage der Schubspannung (oder dem Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$). Im Ruhezustande, d. h. für $\tau = 0$, habe sie den Wert φ_0. Es ist somit

$$f'(0) = \varphi_0 \tag{8}$$

und (4) geht über in

$$\dot{\gamma} = \varphi_0\,\tau + \sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n-1)!}\,\tau^n. \tag{9}$$

Diese Differentialgleichung kann nun unschwer für den Fall eines Rohres integriert werden. Man setzt

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv}{dr},\quad \tau = \frac{p\,r}{2\,l}, \tag{10}$$

wo v die Geschwindigkeit eines Teilchens parallel zur Rohrachse ist und r sein Abstand von dieser.

Die Integration liefert

$$-v = \varphi_0\,\frac{r^2}{4\,l} + \sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n-1)!}\left(\frac{p}{2\,l}\right)^n \frac{r^{n+1}}{n+1} + \varkappa. \tag{11}$$

Wenn, wie immer, angenommen wird, daß die Flüssigkeit an der Wand haftet, daß also

$$v_R = 0, \tag{12}$$

so erhält man

$$v = \varphi_0 \frac{R^2 - r^2}{4l} + \sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n-1)!} \left(\frac{p}{2l}\right)^n \frac{R^{n+1} - r^{n+1}}{n+1}. \tag{13}$$

Daraus folgt

$$Q/t = 2\pi \int_0^R v\, r\, dr = \varphi_0 \frac{p R^4 \pi}{8l} + \sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n-1)!} \left(\frac{p}{2l}\right)^n \frac{R^{n+3}\pi}{n+3}. \tag{14}$$

Nun berechnet man einen „fiktiven" Fluiditätskoeffizienten

$$\varphi' = Q/t : \frac{\pi R^4 p}{8l}, \tag{15}$$

der im Falle der nicht-Newtonschen Flüssigkeit keine Konstante ist,

$$\varphi' = \varphi_0 + \sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n-1)!} \left(\frac{p R}{2l}\right)^{n-1} \frac{4}{n+3}, \tag{16}$$

Führt man in diese Gleichung den Ausdruck

$$\tau_w = \frac{p R}{2l} \tag{17}$$

ein, wo τ_w die Schubspannung an der Wand der Kapillare ist, so läßt sie sich auch schreiben

$$\varphi' = \varphi_0 + \sum_{n=2}^{n=\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n-1)!} \tau_w^{n-1} \frac{4}{n+3}, \tag{18}$$

und daraus geht hervor:

Trägt man im Falle einer Flüssigkeit, die einem beliebigen Gesetze der inneren Reibung folgt, in einem rechtwinkligen Koordinatensystem den wie gewöhnlich berechneten Fluiditätskoeffizienten gegen die Wandspannung τ_w auf, so erhält man eine Darstellung, die von den Abmessungen der verwendeten Kapillare unabhängig ist. Durch Extrapolation auf die φ'-Achse erhält man die wahre Fluidität der Flüssigkeit im Ruhezustande φ_0 (10).

3. Dieser Satz gilt aber lediglich unter zwei Voraussetzungen und zwar a) daß die Flüssigkeit an der Wand haftet, b) daß sie homogen ist, d. h. nicht eine Grenzschicht von verschiedenem Aggregatzustande, d. h. mit verschiedenem Fluiditätskoeffizienten, besitzt.

Man hat nun mehrfach eine Abweichung von der Voraussetzung a) zu beobachten geglaubt. Nicht im Falle des Wassers und anderer chemisch einheitlicher Flüssigkeiten, wo man, seit die Berechnung eines Koeffizienten der „äußeren Reibung" für Wasser durch Helmholtz als fehlerhaft nachgewiesen wurde, allgemein ein Haften annimmt und daher diesen Koeffizienten als unendlich groß (oder den Koeffizienten der Gleitung als gleich Null) setzt. Aber im Falle von grobdispersen Suspensionen, wie Ölfarben, ist ein „Gleiten" beobachtet worden. Es wurde jedoch erkannt, daß der Mechanismus dieses Gleitens darauf zurückzuführen ist, daß das Dispersionsmittel — also in diesem Falle das Öl — tatsächlich an der Wand haftet, daß aber das gesamte disperse System — also die Ölfarbe — längs einer Schicht des Dispersionsmittels, wie längs einer Schmierschicht, entlang gleitet. Also auch hier haben wir es mit einer „Grenzschicht" von verschiedener Fluidität zu tun. Wir können daher sagen: Falls die φ/τ_w-Darstellung von den Dimensionen der Kapillare abhängt, besitzt diese Flüssigkeit gegen die Wand eine Grenzschicht von abweichender Fluidität.

Damit ist erstens ein Kriterium zur Bestimmung solcher Flüssigkeiten gegeben, anderseits aber auch eine Methode zur Berechnung der Dicke der Grenzschicht, wie jetzt gezeigt werden soll.

4. Wir stellen uns nun die Aufgabe, die Durchflußmenge durch eine Kapillare zu berechnen, falls eine Grenzschicht an der Wand besteht, wenn auch das Strömungsgesetz der Flüssigkeit selbst (Gleichung (3)) nicht bekannt ist.

Betrachten wir zunächst den einfachen Fall zweier paralleler Ebenen, deren Distanz R ist. Die eine Ebene bewege sich mit der Geschwindigkeit V, die andere ruhe. Zwischen beiden Wänden

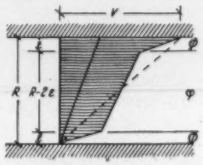

Fig. 1.

befindet sich eine Flüssigkeit mit der Fluidität φ und anschließend an den Wänden Schichten von der Dicke ε mit der Fluidität Φ (vgl. Fig. 1). Ist P die Kraft, die pro Flächeneinheit für die gegenseitige Verschiebung der beiden Wände aufzuwenden ist, so findet man leicht

$$\begin{aligned} V &= \varphi P R + 2(\Phi - \varphi) P \varepsilon \\ &= \Phi P R - (\Phi - \varphi) P (R - 2\varepsilon). \end{aligned} \tag{19}$$

Daher

$$\varphi' = \frac{F'}{F R} = \varphi + (\Phi - \varphi)\frac{2\varepsilon}{R} = \Phi - (\Phi - \varphi)\left(1 - 2\frac{\varepsilon}{R}\right) \tag{20}$$

D. h. durch die Grenzschichtbildung wird die Fluidität φ des Systems für jede Schicht um $(\Phi - \varphi)\frac{\varepsilon}{R}$ erhöht.

Im Falle der Kapillare sind die Verhältnisse etwas komplizierter (vgl. Fig. 2).

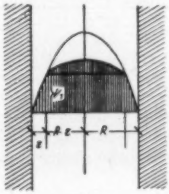

Fig. 2.

Wir führen die Rechnung vorerst für eine Newtonsche Flüssigkeit durch. Wir haben es hier mit zwei Differentialgleichungen zu tun: eine für den Zylinder mit dem Radius $R = \varepsilon$, die andere für den Hohlzylinder mit der Dicke ε. Sie lauten:

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{r\,p}{2\,l}\varphi \Big|_{r=0}^{r=R-\varepsilon} \quad ; \quad \frac{dv}{dr} = -\frac{r\,p}{2\,l}\Phi \Big|_{r=R-\varepsilon}^{r=R} \tag{21}$$

Man integriert erst die zweite Gleichung und bestimmt die Integrationskonstante aus der Bedingung $v = 0$ für $r = R$. Das Resultat ist

$$v_\Phi = \frac{p}{2\,l}\Phi\frac{R^2 - r^2}{2}. \tag{22}$$

Dann berechnet man aus dieser Gleichung

$$v_1 = \frac{p}{2\,l}\Phi\frac{2\,R\,\varepsilon - \varepsilon^2}{2}. \tag{23}$$

Nun integriert man die erste Gleichung und berechnet die Integrationskonstante aus der Bedingung $v = v_1$, für $r = R - \varepsilon$. Das Resultat ist

$$v_\varphi = \frac{p}{2\,l}\frac{\Phi(2\,R\,\varepsilon - \varepsilon^2) + \varphi(R-\varepsilon)^2 - \varphi r^2}{2}. \tag{24}$$

Durch weitere Integration findet man

$$\begin{aligned} Q/t &= 2\pi\left[\int_0^{R-\varepsilon} v_\varphi\, r\, dr + \int_{R-\varepsilon}^{R} v_\Phi\, r\, dr\right] \\ &= \frac{\pi p}{8 l}\varphi R^4 + \frac{\pi p}{8 l}(\Phi - \varphi)\varepsilon(4R^3 - 6R^2\varepsilon + 4R\varepsilon^2 - \varepsilon^3) \\ &= \frac{\pi p R^4}{8 l}\Phi - \frac{\pi p}{8 l}(\Phi - \varphi)(R - \varepsilon)^4. \end{aligned} \tag{25}$$

Nun berechnet man den „fiktiven" Fluiditätskoeffizienten nach (15). Er ist

$$\varphi' = \Phi - (\Phi - \varphi)\left(1 - \frac{\varepsilon}{R}\right)^4; \tag{26}$$

Gleichung (28) ist daher der Gleichung (22) ganz analog.

Es ist nun zu beachten, daß eine oder mehrere der in Gleichung (28) auftretenden Größen φ, Φ und ε sich im allgemeinen mit der Schubspannung bzw. dem Geschwindigkeitsgefälle ändern, wenn wir es mit einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit zu tun haben. Extrapolieren wir aber auf den Ruhezustand, so geht (28) über in

$$\varphi_0' = \Phi_0 - (\Phi_0 - \varphi_0)\left(1 - \frac{\varepsilon_0}{R}\right)^4. \tag{27}$$

Wir setzen nun

$$\left.\begin{aligned} \varphi_0 &= \alpha\Phi_0 \\ \varepsilon_0 &= \frac{R}{n}. \end{aligned}\right| \tag{28}$$

Dann erhält man die Gleichung (27) in folgender Form:

$$\varphi_0' = \Phi_0\left[1 - (1-\alpha)\left(1 - \frac{1}{n}\right)^4\right]. \tag{29}$$

Fig. 3 zeigt die $\varphi_0' : \frac{1}{n}$-Kurven für eine Anzahl von verschiedenen α-Werten. Bei $\alpha < 1$ hätten wir es mit einer „Schmierschicht", bei $\alpha > 1$ mit einer „Rauhigkeitsschicht" zu tun. Dadurch ließe sich entscheiden, ob wir es mit einer Trennung

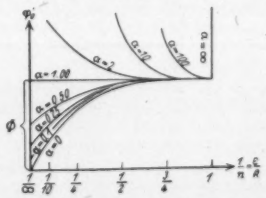

Fig. 3.

des Systems zu tun haben (wie im Falle der Ölfarbe), die die Viskosität in der Grenzschicht herabsetzt; oder mit einer Orientierung der Molekel parallel der Wand, was gleichfalls mit einer Herabsetzung der Reibung verbunden ist; oder schließlich mit einer Normalrichtung der Molekeln, d. h. Bildung einer „Molekülbürste", was mit einer Erhöhung der Reibung verbunden sein muß.

Setzt man in Gleichung (31) $\frac{1}{n} = 0$, so erhält man $\varphi'_0\Big|_{n=\infty} = a\Phi_0 = \varphi_0$. D. h. die Extrapolation der $\varphi'_0 : \frac{1}{n}$ Kurven auf die φ'_0 Achse gibt die wahre Ruhe-Fluidität des Systems.

5. Zur Feststellung, ob eine Grenzschicht vorhanden ist, Bestimmung ihrer Dicke ε und ihrer Fluidität Φ und der Fluidität φ des Gesamtsystems, hat man somit folgendermaßen vorzugehen:

Man führe Viskositätsbestimmungen bei variablem Druck p mit mehreren Kapillaren aus und trage die wie gewöhnlich berechnete Fluidität φ' gegen die Wandspannung τ_w auf. Liegen alle Punkte auf ein und derselben Kurve, so besteht keine Grenzschicht. Dabei kann diese Kurve eine zur τ_w-Achse parallele Gerade sein, und die Flüssigkeit ist dann eine Newtonsche Flüssigkeit, oder sie ist keine Gerade und wir haben eine nicht-Newtonsche Flüssigkeit vor uns. Liegen die Punkte nicht auf einer Kurve, sondern ergeben für verschiedene R-Werte verschiedene Kurven, dann extrapoliere man die Kurven für $\tau_w = 0$. Die so erhaltenen Werte φ'_0 trage man gegen $\frac{1}{R}$ auf. Extrapolation für $\frac{1}{R} = 0$ gibt die „Ruhe-Fluidität" der Flüssigkeit. Eine weitere Analyse dieser Kurve, z. B. Bestimmung des Neigungswinkels der Tangente und des Krümmungshalbmessers an dieser Stelle gibt zwei weitere Beziehungen, aus denen auch Φ_0 und ε_0 berechnet werden können. Diese Werte, zusammen mit den Daten der ursprünglichen Kurven, liefern auf Grund der Gleichung (27) die gewünschten Größen in ihrer (eventuellen) Abhängigkeit von der Schubspannung bzw. dem Geschwindigkeitsgefälle. Eine derartige Berechnung konnte ich nicht durchführen, da die Literatur keine Angaben über Beobachtungen bei einer genügenden Anzahl verschiedener Kapillaren enthält. Eigene Versuche sind im Gange. Jedoch möchte ich bemerken, daß folgende Fälle experimentell nachgewiesen worden sind.

a) Newtonsche Flüssigkeiten mit unendlich großem Koeffizienten der äußeren Reibung: dies sind anscheinend die meisten chemisch einheitlichen Flüssigkeiten und echten Lösungen.

b) Newtonsche Flüssigkeiten mit endlichem Koeffizienten der äußeren Reibung: ein einziger Fall einer echten konzentrierten LiCl-Lösung ist in der Literatur beschrieben (11).

c) Nicht-Newtonsche Flüssigkeit mit unendlich großem Koeffizienten der äußeren Reibung: z. B. Gummi-Benzollösung von 0,4—1,2 Proz. Konzentration (12).

d) Nicht-Newtonsche Flüssigkeit mit endlichem Koeffizienten der äußeren Reibung: z. B. Nitrozelluloselösung in Di-Butylphtalat von 1,71 Proz. Konzentration (13).

6. Zusammenfassung. Es wird ein Verfahren angegeben, um aus Viskositätsbeobachtungen an einer Flüssigkeit mit Kapillaren verschiedener Durchmesser festzustellen, ob die Kapillarwand den Aggregatzustand der Flüssigkeit in der angrenzenden Schicht verändert. Die Dicke dieser Grenzschicht ε, ihre Fluidität Φ und die Fluidität der Flüssigkeit φ stehen in folgender Beziehung zueinander: $\varphi' = \Phi - (\Phi - \varphi)\left(1 - \frac{\varepsilon}{R}\right)^4$. Dabei ist φ' die wie gewöhnlich berechnete „fiktive" Fluidität.

Zusatz bei der Korrektur: In einer Arbeit von R. Bulkley, „Viscous flow and surface films", Bureau of Standards Journal of Research **6**, 89, 1931 sind Versuche mit verschiedenen Ölen zur Feststellung einer Wandschicht beschrieben. Die Resultate waren negativ.

Literatur.

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917.
2) Compt. rend. **173**, 303, 1921.
3) Ann. de phys. 10e Sér. **6**, 5, 1926.
4) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amst. 20, 210, 1917; **26**, 1443, 1918.
5) Dissert. Utrecht 1923.
6) Ann. de phys. 9e Sér. **18**, 273, 1922.
7) Metallwirtschaft, Heft 4, Jan. 1928.
8) Kolloid-Zeitschr. **38**, 325, 1926; Kolloidchem. Beih. **20**, 1, 1924.
9) Naturwissenschaften **19**, 878, 1931.
10) Reiner, Kolloid-Zeitschr. **50**, 199, 1930.
11) Scott-Blair und Schofield, Phil. Mag. **11**, 890, 1931.
12) Reiner, a. a. O. 10.
13) Ellis, Thesis, Lafayette College.

Gaylay chemical Laboratory, Lafayette College, Easton Pa. Januar 1932.

(Eingegangen 23. April 1932.)

Zur Bestimmung der Natur der Höhenstrahlung durch Koinzidenzmessungen.

Von J. N. Hummel.

Zur Klärung der Natur der Höhenstrahlung ist die experimentelle Bestimmung einerseits ihrer spezifischen Ionisation k und andererseits des Gehaltes $\mathfrak{G}$ der durchdringenden Korpuskularstrahlung an koinzidenzfähigen Korpuskeln am Beobachtungsort von der größten Bedeutung. Die Ermittlung beider Größen ist verschiedentlich versucht worden.

Die spezifische Ionisation der gesamten Strahlung am Beobachtungsort haben Kolhörster und Tuwim durch Vergleich des vertikalen Zählrohreffektes mit der Entladung in Ionisationskammern zu 135 Ionen cm^{-1} mit einem Fehler bis zu $\pm$ 10 Proz. angegeben[1]). Die zuverlässige und exakt quantitative experimentelle Bestimmung der Größe $\mathfrak{G}$, die Tuwim als spezifische Koinzidenzfähigkeit bezeichnet, ist mittels der von ihm aufgestellten Theorie der Höhenstrahlungskoinzidenzen möglich[2]). Jedoch ist ihre Berechnung wohl noch nicht vorgenommen worden, so daß man tatsächlich sehr wenig über d ese Größe weiß. Zwar soll nach Schätzungen von Bothe und Kolhörster $\mathfrak{G}$ nahezu gleich 1 sein[3]), aber diese Angabe bezieht sich auf den praktisch wichtigen Fall normaler geräumiger Zählrohre, wo der innerhalb jeder Kammer von den Höhenstrahlen bzw. ihren Sekundärstrahlen zurückgelegte Weg meist lang genug ist, um jedesmal ionisieren zu können. Die Koinzidenzfähigkeit der Strahlung hängt nun aber von zwei verschiedenen Faktoren ab, nämlich von der Durchdringungsfähigkeit der Strahlung und von ihrer Ionisierungsfähigkeit im Zählrohr. Ein Strahl ist nur dann koinzidenzfähig, wenn er in jedem Zählrohr mindestens ein Ionenpaar erzeugt. Die Ionenbildung ihrerseits ist von der spezifischen Ionisation, der Gestalt der Zähler und dem Strahlverlauf abhängig. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird in Kammern mit geringen Ionisierungsmöglichkeiten $\mathfrak{G}$ kleiner als 1 ausfallen, und gerade solche Verhältnisse sind berufen, uns über den Charakter der Strahlung Aufschluß zu geben. Die Schwierigkeit einer Messung von $\mathfrak{G}$ liegt darin, daß sich im allgemeinen bei einer Variation der Versuchsbedingungen nicht nur $\mathfrak{G}$ und in Abhängigkeit hiervon die Koinzidenzzahl ändert, sondern daß sich die Koinzidenzzahl auch schon bei konstant bleibendem $\mathfrak{G}$ erheblich ändern würde. Es soll nun hier eine Apparatur beschrieben werden, die die Bestimmung sowohl der Koinzidenzfähigkeit in Abhängigkeit von der Ionisierungsmöglichkeit als auch der spezifischen Ionisation durch Koinzidenzmessungen unmittelbar experimentell gestattet.

Ein Zählrohr wird durch eine senkrecht zur Achse befindliche isolierende Wand in zwei Kammern geteilt (Fig. 1), derart, daß die selbständige Entladung in der einen Kammer nicht auf die andere übergreift. Gemeinsam ist beiden der durch die Wand axial geführte Draht, der

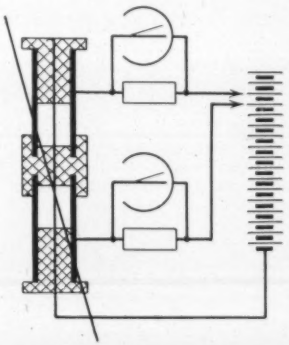

Fig. 1. Meßanordnung für Zweifachkoinzidenzen.

unmittelbar mit dem positiven Pol einer Spannungsquelle verbunden ist. Von derem negativen Pol führen Leitungen über je einem hochohmigen Widerstand hinweg zu den voneinander isolierten Mantelteilen. Bei passend gewählter Spannung kommt es durch die Ionisation von Korpuskularstrahlen in bekannter Weise zu Stromstößen, die zu Schwankungen der Mantelpotentiale führen. Mit Rücksicht auf die Trennung der Kammern sind die Schwankungen auf jedem Mantelteile, wofern man von der vermeidbaren wechselseitigen Influenz absieht, unabhängig von den Vorgängen auf dem anderen, so daß wir es hinsichtlich der Arbeitsweise mit zwei Zählrohren zu tun haben. Elektrometer, die den hochohmigen Widerständen parallel liegen, zeigen die Spannungsschwankungen an. Mit einem solchen Gerät können dann Koinzidenzen in der üblichen

1) W. Kolhörster und L. Tuwim, Naturwiss. **19**, Nr. 45, 917, 1931; dieselben, Zeitschr. f. Phys. **73**, 130—137, 1932.

2) L. Tuwim, S.-B. preuß. Akad. Wiss. **33**, 830—940, 1931.

3) W. Bothe und W. Kolhörster, Zeitschr. f. Phys. **56**, 751, 1929.

Weise beobachtet und automatisch registriert[1]) werden. Vorausgesetzt sei im folgenden, daß wir es mit idealen Zählern zu tun haben, in denen jeder Strahl, der im Innern auch nur ein einziges Ionenpaar erzeugt, einen Stromstoß auslöst.

Ist die Trennungswand zwischen den Kammern so stark, daß gewöhnliche Elektronen nicht mehr durchdringen, so treten nur Höhenstrahlungskoinzidenzen auf. Ist die Wandung dünner oder mit einem Fenster aus dünner Folie versehen, so können auch Koinzidenzen durch β-Strahlen erzeugt werden, was für die Abzählung solcher oder für Richtungsmessungen von Wert sein kann[2]).

Sieht man nicht nur von einer möglichen Streuung[3]), sondern zunächst auch von der Absorption ab, so ist die wichtigste Eigenschaft einer solchen Koinzidenzapparatur die, daß die Koinzidenzzahl für $\mathfrak{G} = 1$ bei gleichbleibender Lagerung der Strahlungsquelle konstant bleibt, wie aus geometrischen Gründen ohne weiteres erkennbar ist. Sie ist unabhängig von den Längen l der wirksamen Bereiche und den Gasdrucken p. Ihr absoluter Betrag ist nur durch den kreisförmigen Rohrquerschnitt und die Stärke der Trennungswand gegeben.

Wird also beispielsweise die Länge l_1 des wirksamen Bereiches der Kammer 1 durch Hereindrücken des Verschlußstopfens verkleinert oder der Gasdruck p_1 dieser Kammer vergrößert, so dürfte sich nach unserer Voraussetzung die Koinzidenzzahl nicht ändern. Tut sie dies dennoch, so ist also $\mathfrak{G}$ nicht gleich 1, da nicht anzunehmen ist, daß durch Variation dieser Größen sich die Absorption oder die Dispersion der Strahlung merklich ändern. Man besitzt demnach durch Messung der Koinzidenzzahl bei wechselndem Zustand der Kammer einen Weg, um unmittelbar über die Änderung von $\mathfrak{G}$ in Abhängigkeit von der Ionisierungsmöglichkeit Aufschluß zu erhalten.

Natürlich bedeutet eine Abnahme der Koinzidenzzahl, daß nun nicht mehr jeder Strahl in der Kammer ionisiert. Da der Gasdruck und annähernd auch die Weglänge der ausfallenden Strahlen bekannt sind, so gestattet der Prozentsatz der Ausfälle Rückschlüsse auf die spezifische Ionisation der Strahlung.

Bei Variation der Bestimmungsstücke der Kammern ändert sich die Zahl der Koinzidenzen in anderer Weise als die der Einzelimpulse. Um ein günstiges Verhältnis zu erzielen, wird man vorteilhaft einen weiten Rohrdurchmesser wählen, bei relativ hohem Druck arbeiten und die Längen der wirksamen Bereiche nicht größer wählen als erforderlich ist, um das Maximum von $\mathfrak{G}$ zu erhalten. Eine geringe Zahl von Einzelimpulsen birgt einen doppelten Vorteil. Sie macht die Anzahl zufälliger Koinzidenzen gering und sie gestattet es, mit einem sehr hohen Widerstand zu arbeiten, was das Auftreten spontaner Entladungen herabsetzt.

Die Anordnung mit zwei Kammern besitzt nun noch den Nachteil, daß man weder für $\mathfrak{G}$ genau den Wert 1 erhalten wird, noch überhaupt über den Maximalwert von $\mathfrak{G}$ etwas Bestimmtes erfahren kann. Es gibt nämlich selbst bei großem wirksamen Bereich und bei hohem Druck immer noch Strahlen, die durch beide Kammern hindurchgehen ohne zu ionisieren, indem sie zum mindesten in der einen von beiden einen beliebig kurzen Weg zurücklegen[1]). Um dies noch zu vermeiden und um auch für die Ermittlung von k klarere Verhältnisse zu schaffen, geht man vorteilhaft zu der folgenden Konstruktion über.

Zwischen beide Kammern wird noch eine dritte eingeschoben (Fig. 2), so daß jetzt dreifache

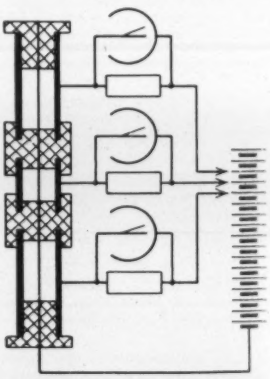

Fig. 2. Meßanordnung für Dreifachkoinzidenzen.

Koinzidenzen auftreten. Dann gelten, sofern man wieder von Streuung und Absorption absieht, folgende Beziehungen. Alle Strahlen, die

1) Es kommen hierfür in erster Linie die verschiedenen Serienschaltungsmethoden in Betracht. Die vom Verfasser angegebene Reihenschaltung würde bei dieser Zähleranordnung zu starken Feldverzerrungen führen.

2) H. Geiger und Walther Müller, Physik. Zeitschr. **30**, 489—493, Nr. 16, 1929; H. Becker und W. Bothe, Naturwissensch. **20**, 349, 1932.

3) W. Heidecke, Streuungsmessungen an kosmischen Ultrastrahlen. Dissertation, Tübingen 1931.

1) In der Fig. 1 ist ein solcher Strahlengang eingezeichnet.

in den beiden äußeren Kammern eine Zweifachkoinzidenz erzeugen, passieren auch die mittlere Kammer. Sie legen hier mindestens einen Weg zurück, der der Achsenlänge l_3 des wirksamen Bereiches dieser Kammer entspricht. Ist also l_3 nur lang genug und p_3 nur hoch genug, so wird an jeder Koinzidenz der Außenkammern auch die mittlere teilnehmen. Es treten dann Zweifachkoinzidenzen nur zwischen einer Außenkammer und der Mittelkammer, aber nicht zwischen beiden Außenkammern auf. Durch Variation der Stärke der Trennungswände und der Bestimmungsstücke der mittleren Kammer besitzt man ein bequemes Mittel, um jeden einzelnen Strahl auf sein Verhalten hin zu prüfen. Die Zahl der Dreifachkoinzidenzen ist hierbei für $\mathfrak{G} = 1$ nur durch den kreisförmigen Querschnitt und den Abstand der beiden Außenkammern voneinander gegeben.

Etwaige Ausfälle in der mittleren Kammer lassen die Begrenzung der Ionisierungsfähigkeit erkennen. Die Abhängigkeit der ionisierenden und der ausfallenden Strahlen von der durchlaufenen Gasmenge gibt die spezifische Ionisation k.

Neben der grundsätzlichen Bedeutung besitzt ein solches „Höhenstrahlenteleskop" noch den technischen Vorzug der Handlichkeit. Die ganze Anordnung beansprucht nur verhältnismäßig geringen Raum, weshalb sie bequem in Blei einzubetten ist.

Sind durch Messung einerseits k und andererseits $\mathfrak{G}$ als Funktionen von l_3 und von p_3 bekannt, so ist ein Anhalt dafür gewonnen, ob man es mit primären oder sekundären Elektronen oder gar mit Neutronen als unmittelbare Quelle der Ionisation zu tun hat. In jedem dieser drei Fälle ist die Art und die Stärke der Ionisation eine andere. Will man noch weitergehende Aufschlüsse über die Ionisierungsfähigkeit der Strahlen gewinnen, so mag es sich vielleicht empfehlen, umzupolen, und mit negativer Entladung zu arbeiten[1]).

Das hier beschriebene Gerät ist bereits gebaut und mit den Messungen ist begonnen worden.

1) J. N. Hummel, Zeitschr. f. Phys. **76**, 1932.

Göttingen, Geophysikalisches Institut.

(Eingegangen 18. Mai 1932.)

Über ein Verfahren zur Prüfung der Planparallelität von Platten und eine Interferenzanordnung.

Von Clemens Münster.

§ 1. Einleitung.

Zur Prüfung der Planparallelität von Glasplatten ist in vielen Fällen die Genauigkeit der verschiedenen Autokollimationsverfahren hinreichend. Für höhere Ansprüche ist man auf Interferenzmethoden angewiesen. Diesen allen ist gemeinsam, daß als Meßkriterien die Verschiebung von Interferenzstreifen oder die Abstände in einem System von Interferenzstreifen dienen. Die Anforderungen an Justierung, Führung der Probeplatte, Güte der verwendeten Optik und etwaiger Hilfsplatten sind außerordentlich hoch. Die Brauchbarkeit der Anordnungen ist bei sehr kleinen Abmessungen der Probestücke stark herabgesetzt. Ihr Hauptvorzug liegt darin, daß man mit einem Blick ein Urteil über die Güte der Planparallelität und die Verteilung der Fehler über die Platte gewinnen kann[1]).

Im folgenden soll ein Verfahren beschrieben werden, das bei annähernd gleicher Genauigkeit keinerlei Anforderungen an Justierung und mechanische Ausführung stellt, ohne Hilfsplatten und mit einem normalen guten Objektiv arbeitet. Die Apparatur läßt sich aus Elementen, die in jedem physikalischen Laboratorium vorhanden sind, auf einer optischen Bank aufbauen. Die Probestücke können praktisch beliebig klein sein. — Verzichtet wird nur auf den schnellen Überblick über größere Platten.

§ 2. Prinzip der Methode.

Durch das Objektiv O werde ein schmaler, streng monochromatisch beleuchteter Spalt S in die Ebene S' abgebildet. Bringt man dicht vor oder hinter O einen Doppelspalt mit sehr schmalen Spalten an, so erhält man in S' die bekannte Interferenzfigur, deren Lichtverteilung im wesentlichen durch die Funktion $\cos^2$ beschrieben wird. Bringt man nun vor den einen der beiden Spalte eine ideal planparallele Platte P, so wird die ganze Interferenzfigur kongruent um einen Betrag verschoben, der durch die aufgeprägte Phasendifferenz zwischen den beiden Spalten bestimmt ist. Wenn aber P nicht planparallel, sondern beispielsweise keilförmig ist, und die Keilkante senkrecht zur Längserstreckung der Spalte verläuft, so gehört zu jeder differentiellen Partie des durch P bedeckten Spaltes eine

1) Eine umfassende Zusammenstellung findet sich bei H. Kessler, Methoden zur Prüfung von optischen Instrumenten, Geiger-Scheels Hdb. **18**, 721.

anders gelegene Interferenzfigur, die sich in der Gesamtwirkung des Spaltes additiv überlagern, so daß jetzt an Stelle der $\cos^2$-Verteilung das Integral über sie tritt. Grenzen sind dabei die den extremen Dicken des vor dem Spalt liegenden Keilstücks entsprechenden Phasendifferenzen. Das Aussehen der neuen Interferenzfigur unterscheidet sich von dem der ursprünglichen vor allem durch einen flacheren Verlauf der Intensität: Die Minima gehen nicht mehr bis auf Null. — Das neue Verfahren beruht nun darauf, daß man die Plattengüte aus der Sichtbarkeit V der Interferenzfigur bestimmt[1]). Ein qualitatives Urteil läßt sich schon nach dem Aussehen der Interferenzfigur abgeben, ein quantitatives Maß erhält man durch Photometrie eines Maximums und eines Minimums. Der betrachtete Bereich der Probeplatte läßt sich durch Verkleinerung der Höhe der Doppelspalte mittels einer Blende B weitgehend verkleinern. Als Maß der Güte einer planparallelen Platte erhält man so: Sichtbarkeit V bei Blende B. Eine sehr gute Platte hat $V = 1$ bei B sehr groß.

Führt man die Probeplatte über beide Spalte, so tritt ebenfalls beim Vorhandensein einer Dickendifferenz eine Streifenverschiebung auf: Man erhält so die von Michelson u. a. ausgearbeitete Methode zur Messung von Objektivaberrationen, die sich mit Einschränkungen auch auf die Prüfung von Keilen und Planplatten übertragen läßt. Die Sichtbarkeitsmessung ist aber auch in diesem Fall ausführbar. Über eine Interferenzanordnung mit der sich die Messung von Streifenverschiebung und Sichtbarkeit besser als beim Doppelspalt durchführen läßt, wird in § 4 berichtet.

§ 3. Theorie.

Die Helligkeitsverteilung in der Bildebene des Doppelspaltobjektivs sei bis auf einen Proportionalitätsfaktor in der Mitte des Gesichtsfeldes

$$\mathfrak{J} = \cos^2(\mu x d + \delta_0) \quad \mu = \frac{\pi}{\lambda} \qquad (1)$$

$$\delta_0 = \mu (n - 1) d_0, \qquad (1a)$$

wo x die Winkelkoordinate in der Bildebene S', d den Doppelspaltabstand, und δ_0 die durch eine vor dem einen Spalt befindliche ideal planparallele Platte P von der Dicke d_0 und dem Brechungsindex n bewirkte Phasenverzögerung bedeutet. Wir lassen P nun zu einem Keil entarten, dessen Dicke in der durch B begrenzten Höhe der Doppelspalte von d_1 bis d_2 zunimmt. Wir orientieren dabei den Keil so, daß seine Kante senkrecht zur Längserstreckung des Doppelspaltes verläuft und wählen als δ_0 die durch die mittlere Keilpartie erzeugte Phasendifferenz. Dann ändert sich über den Bereich von d_1 bis d_2 die Phasendifferenz zwischen den beiden Spalten um den Betrag δ, wo

$$\delta = \mu (n - 1) (d_1 - d_2). \qquad (2)$$

Als neue Lichtverteilung ergibt sich

$$\mathfrak{J}_1 = \int_{\delta_0 - \frac{\delta}{2}}^{\delta_0 + \frac{\delta}{2}} \cos^2(\mu x d + \delta_0)\, d\delta_0 \qquad (3)$$

$$\frac{\delta}{2}\left[1 + \cos 2(\mu x d + \delta_0) \frac{\sin \delta}{\delta}\right].$$

Setzt man in bekannter Weise für die „Sichtbarkeit"

$$V = \frac{\mathfrak{J}\max - \mathfrak{J}\min}{\mathfrak{J}\max + \mathfrak{J}\min}, \qquad (4)$$

so wird

$$V = \frac{\sin \delta}{\delta}. \qquad (5)$$

V ist also nach (2) eine Funktion der Dickenabweichung, die mit abnehmender Amplitude oszilliert. Das erstemal verschwindet V für $\delta = \pi$, also $d_1 - d_2 = \frac{\lambda}{n-1} \sim 2\lambda \sim 1\mu$. Für alle $V < 0{,}21$ bzw. $d_1 - d_2 > 1{,}6\lambda$ ist (5) mehrdeutig. Das ist aber praktisch bedeutungslos: Abweichungen bis zu diesem Betrag herab lassen sich mit den einfachsten Mitteln messen, aber man kann auch durch Zuziehen der Blende B den Bereich d_1—d_2, der zur Messung beiträgt, weitgehend verkleinern. Schließlich ist das Urteil: Die Probeplatte ist um diesen bestimmten Betrag besser oder einfach schlechter als $d_1 - d_2 = 1{,}6\lambda$ für $B = B_0$ dasjenige, worauf es in der Regel ankommt.

Die bisherigen Überlegungen bedürfen mehrfacher Ergänzung bzw. Korrektur. — Zunächst sind durch das Einbringen der Probeplatte die Amplituden der beiden interferierenden Wellen nicht mehr voraussetzungsgemäß gleich. Man könnte die Abweichung durch eine ideal planparallele Platte vor dem zweiten Spalt kompensieren, aber Überlegung und Experiment zeigen, daß der hereinkommende Fehler kleiner als der Meßfehler ist.

Wichtiger ist die Berücksichtigung der Breite der benutzten Spektrallinie. Man kann das so durchführen, daß man, anstatt bei festem δ_0 den Ausdruck (3) über λ zu integrieren, ihn bei festem λ_0 über die entsprechenden δ-Werte integriert. Die wahre, etwa glockenförmige Intensitätsverteilung innerhalb der Linie ersetzt man

1) Über die Verwertung der Sichtbarkeit zur Ausmessung von Fixsternen und Ultramikronen vgl. K. Kühne, Ann. d. Phys. (5) **4**, 215, 1930.

dabei in ausreichender Näherung durch eine kastenförmige: zwischen zwei, etwa durch die Halbwertsbreite gegebenen Grenzen ist die Intensität unabhängig von der Wellenlänge[1]). Das diesem Wellenlängenintervall entsprechende Phasenverzögerungsintervall sei ϑ. Dann wird

$$\mathfrak{J}_2 = \int_{\delta_0 - \frac{\vartheta}{2}}^{\delta_0 + \frac{\vartheta}{2}} \left[1 + \frac{\cos 2(\mu x d + \delta_0)\sin\delta}{\delta}\right] d\delta_0 \qquad (6)$$

$$= \vartheta \cdot \left[1 + \frac{\sin\delta}{\delta}\frac{\sin\vartheta}{\vartheta}\cos 2(\mu x d + \delta_0)\right].$$

Und die Sichtbarkeit

$$V = \frac{\sin\delta}{\delta}\frac{\sin\vartheta}{\vartheta} \qquad (7)$$

oder, wenn man

$$\frac{\sin\delta}{\delta} = V_1, \frac{\sin\vartheta}{\vartheta} = V_2$$

setzt

$$V = V_1 V_2, \qquad (8)$$

d. h. man erhält aus der gemessenen Sichtbarkeit V diejenige, die für die Plattenfehler charakteristisch ist durch Division mit V_2. Man kann sich also entweder nach (8) eine Korrektionskurve der V-Werte anlegen, oder man fragt sich an Hand von (8), für welche Plattendicken bzw. Linienbreiten der durch sie eingehende Fehler kleiner als der Meßfehler ist. Legt man in der Bestimmung von V einen Fehler von 1 Proz. zugrunde, so zeigt eine Überschlagsrechnung, daß bei Verwendung der roten Kadmiumlinie (Breite $25 \cdot 10^{-3}$ ÅE) bis zu einer Plattendicke von 150 mm bei Verwendung der grünen *Hg*-Linie bis 10 mm ein merklicher Einfluß nicht vorhanden ist. Für die weitaus meisten Verwendungszwecke kann man in den Genauigkeitsansprüchen ohnehin noch etwas heruntergehen.

Das Verfahren läßt sich prinzipiell auch anwenden, wenn man die Probeplatte über beide Spalte führt. Bei der Durchrechnung dieses Falles kann man so vorgehen, daß man den durch einen der beiden Spalte ausgeblendeten Teil als plan annimmt, und die auf ihm vorhandenen Dickenschwankungen mit umgekehrtem Vorzeichen auf den zweiten Spalt transformiert. Man sieht sofort, daß die Lösung vieldeutig ist und u. U. sich Fehler völlig kompensieren können. Dieser Nachteil läßt sich aber durch verschiedene Orientierung der Probeplatte vermeiden. Überhaupt wird man von dieser Art der Prüfung nur in besonderen Fällen Gebrauch machen, wie wir weiter unten einen erwähnen werden. — Bei der Benutzung beider Spalte fällt selbstverständlich der Einfluß der Linienbreite aus.

Die Genauigkeit der Methode folgt aus der Differentiation der Gl. (5) nach δ

$$\frac{d\delta}{\delta} = \frac{dV}{V} \cdot \frac{1}{\delta \operatorname{ctg}\delta - 1}. \qquad (9)$$

Setzt man, wie es aus Gl. (4) und aus den angestellten Messungen folgt $\frac{dV}{V} = \frac{1}{100}$, wird

$$\frac{d\delta}{\delta} = \frac{1}{100(\delta \operatorname{ctg}\delta - 1)}. \qquad (9a)$$

Aus (9a) und (2) ergibt sich, daß eine maximale Dickenabweichung innerhalb B von $0{,}13\,\lambda \sim 0{,}06\,\mu$ noch mit einer Genauigkeit von etwa 30 Proz. gemessen, kleinere Abweichungen noch qualitativ festgestellt werden können. Bei größeren Abweichungen steigt die Meßgenauigkeit bis 1 Proz. bei 1 μ, um dann wieder zu sinken. D. h. innerhalb des wichtigsten Meßbereichs ist die Genauigkeit bei weitem hinreichend. Außerdem ist man aber innerhalb weiter Grenzen noch in der Lage, durch Variation von B einen günstigen Meßbereich einzustellen. Bei photoelektrischer Photometrie wird der Fehler erheblich kleiner.

Das Meßergebnis ist bei dieser und anderen Methoden immer eine „effektive Dickenabweichung", die sich aus dem mittleren rein geometrischen Fehler und den Homogenitäts- und Isotropieschwankungen zusammensetzt. Dieser Effektivwert ist aber derjenige, den man im allgemeinen für optische Zwecke braucht, abgesehen davon, daß auf Schlieren- und Spannungsfreiheit schon vor dem Schliff geprüft wird.

§ 4. Eine Interferenzanordnung.

Das beschriebene Verfahren läßt sich mit einer einfachen Doppelspaltanordnung durchführen. Das wird für viele Fälle ausreichen, hat aber prinzipielle Nachteile, 1. Der $\cos^2$-Verteilung ist beim Doppelspalt noch eine $\frac{\sin^2 z}{z^2}$ Funktion überlagert[1]), die bewirkt, daß die absolute Höhe der Maxima nach dem Rande des Gesichtsfeldes abnimmt. So ist es u. a. nicht möglich, die an korrespondierenden Stellen gemessenen Intensitäten zu mitteln, sobald die beiden Spalte nicht praktisch unendlich schmal sind. 2. Auch der Verlauf von V kompliziert sich, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist. Man wünscht aber die Spaltdimensionen aus Helligkeitsgründen und

1) Strenge Untersuchung des Einflusses der Intensitätsverteilung innerhalb einer Spektrallinie auf die Sichtbarkeit zuerst bei A. A. Michelson 1891; Vgl. v. Laue in Wien-Harms, Handb. d. Experimentalph. 18, 281.

1) Vgl. z. B. K. Kühne l. c.

zum Ausblenden geeigneter Bereiche verfügbar zu halten. 3. V ändert sich auch mit der Breite des abgebildeten Beleuchtungsspaltes S: nur bei sehr schmalem Objektspalt ist ohne Probeplatte $V = 0$, wie wir es vorausgesetzt haben. Das ist ebenfalls aus Helligkeitsgründen unerwünscht.

In unserem und in vielen anderen Fällen wäre also eine Interferenzanordnung erwünscht, die bei einfachen Versuchsbedingungen folgendes leistet: 1. Die Helligkeitsverteilung kommt durch Interferenz zweier Wellenzüge zustande und wird gleichmäßig über das ganze Gesichtsfeld durch die Funktion $\cos^2$ beschrieben. 2. Die Sichtbarkeit ist weitgehend unabhängig von den Begrenzungen der beiden Wellenflächen. 3. Die Sichtbarkeit ist weitgehend unabhängig von der Ausdehnung der Lichtquelle. Es hat keinen Einfluß, ob nur zwei oder zwei Scharen von Wellenflächen interferieren. — Außer diesen Forderungen lassen sich, wie wir sehen werden, noch folgende beiden erfüllen: 4. Die Trennbarkeit der beiden Wellenzüge hängt nicht von der Eintrittspupille, sondern von der numerischen Apertur des benutzten Objektivs ab. 5. Die Interferenzfigur ist über das ganze Gesichtsfeld achromatisch.

Der Spalt S (Fig. 1) wird durch das in großem Abstand befindliche Objektiv O in die Ebene S' nahe der Brennebene, das Gitter G vergrößert in die Ebene G' abgebildet. Blendet man das in S' entstehende Beugungsspektrum bis auf zwei, symmetrisch zur nullten Ordnung gelegene Maxima aus, so entsteht in G' die Lichtverteilung, die alle oben aufgestellten Forderungen erfüllt und nichts anderes als das unähnliche Bild des Gitters G im Sinne der Abbeschen Theorie darstellt. — S kann zur Erhöhung der Lichtstärke und zugunsten des gedrängten Aufbaus

Fig. 1.

durch einen kurzbrennweitigen Kollimator K in der Brennebene von O abgebildet werden. Das Interferenzbild läßt sich beliebig mit einer Lupe oder einem Mikroskop vergrößern. Die Ausmessungen der an Stelle des Doppelspaltes getretenen Beugungsmaxima lassen sich durch Verstellen von S ändern, ohne damit einen anderen Einfluß auf die Lichtverteilung in G' auszuüben als eine Vergrößerung oder Verringerung der Gesamthelligkeit, die in einem vor dem $\cos^2$ stehenden Proportionalitätsfaktor zum Ausdruck kommt. — Bei einem beliebigen Gitter G kann man sich beliebiger symmetrischer Ordnungen des Beugungsspektrums bedienen, deren Abstand voneinander nur durch die numerische Apertur des Objektivs nach oben begrenzt ist. Braucht man große Abstände, so wird man aber zweckmäßig ein feines Gitter wählen, bei dem dann die niedrigen Beugungsordnungen so weit auseinander liegen wie die hohen eines groben Gitters, aber bedeutend lichtstärker sind als diese. — Die Achromasie des Interferenzbildes hängt nur vom Korrektionszustand von O ab. — Im übrigen verhält sich G' wie jede andere entsprechende Interferenzfigur: insbesondere bewirkt jede Phasendifferenz zwischen den beiden Wellenzügen eine Streifenverschiebung, jedes Zusammenwirken mehrerer Phasendifferenzen eine Veränderung der Sichtbarkeit. — Die Begründung dieser Eigenschaften ergibt sich direkt aus der Abbeschen Theorie der Abbildung von Nichtselbstleuchtern[1]).

Durch eine prinzipiell einfache Modifikation läßt sich die Anordnung zu einem Interferometer

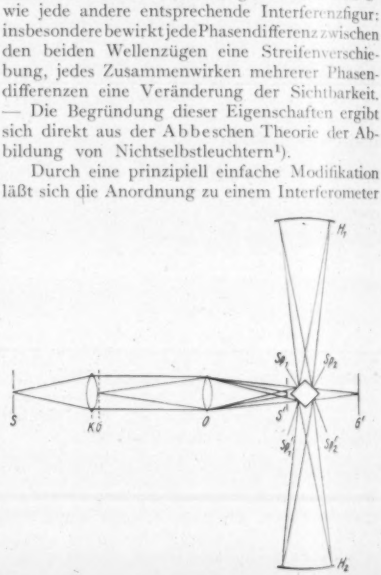

Fig. 2.

von anderem Typ ausbauen. In Fig. 2 liegen bei S' analog Fig. 1 zwei Beugungsmaxima, Bilder von S, die durch Vermittlung der planen Spiegelflächen Sp_1 und Sp_2 und der Konkavspiegel H_1 und H_2 etwa mit der Vergrößerung 1 auf die planen Spiegelflächen Sp'_1 und Sp'_2 abgebildet werden und sich in ihrem weiteren Verlauf analog Fig. 1 in der Bildebene G' zu einem Interferenzbild der beschriebenen Art vereinigen. Die beiden Arme können beliebig lang gemacht werden, soweit es die Güte der Spiegel H_1 und H_2 zuläßt; auch lassen sich die Hohlspiegel durch Linsen oder Planspiegel zur Erhaltung eines parallelen Strahlenverlaufs ersetzen. Sp_1, Sp_2, Sp'_1, Sp'_2 lassen sich an ein Glasstück anschleifen; die Winkel, die sie miteinander bilden, hängen von Objektivbrenn-

1) Vgl. z. B. Die Lehre von der Bilderentstehung im Mikroskop, herausgegeben von O. Lummer und F. Reiche, Braunschweig 1910.

weite und Gitterkonstante ab. In bekannter Weise bewirkt jede Veränderung der optischen Weglänge auf den Strecken $Sp_1 H_1 Sp_1'$ und $Sp_2 H_2 Sp_2'$ eine Verschiebung des Streifensystems in G' bzw. eine Veränderung der Sichtbarkeit. — Auf diese Modifikation sei hier nicht näher eingegangen.

§ 5. Versuche und ergänzende Hinweise.

Die in § 4 und Fig. 1 beschriebene Anordnung wurde auf einer optischen Bank aufgebaut. Als Photometer diente das Pulfrichsche Stufenphotometer, das auf einem schweren Schlitten stand, der senkrecht zur Längserstreckung der Interferenzstreifen um kleine gleiche Beträge verschoben werden konnte. Die Vergrößerung des als Mikroskop einzurichtenden Photometers war so gewählt, daß gleichzeitig etwa ein Maximum oder ein Minimum in der einen Gesichtsfeldhälfte abgebildet wurde. Das Vergleichslicht wurde dem primären Strahlengang hinter der Kollimatorlinse entnommen; eine Mattscheibe dicht vor dem Photometer beseitigte die letzten Ungleichmäßigkeiten im Querschnitt des Büschels. Die Probeplatten wurden in der Ebene S' entweder durch ein Tischchen gehalten oder durch eine einfache Schlittenführung mit Spindel ein-

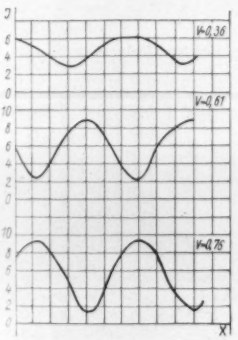

Fig. 3.

geführt. S wurde variiert. Brennweite des Kollimators $f_1 = 150$ mm, des Objektivs O $f = 240$ mm, des Photometerobjektivs $f = 30{,}5$ mm; Gitterkonstante von G $d = 0{,}3$ mm; Lichtquelle: Hagehlampe der Firma Schott & Gen. mit Zeiss Monochromatfilter für $\lambda = 5461$ ÅE. Untersucht wurden an mehreren Stellen: einige Deckgläser und Objektträger, eine Lummerplatte, zwei kleinere Platten „für Interferenzzwecke". Einige Beispiele s. Fig. 3. Die mittleren Fehler betrugen nicht mehr als 1 Proz.

Es wurden zunächst zwei Maxima und zwei Minima in zwanzig Meßpunkten durchmessen und die V-Werte den Kurven wie bei Fig. 3 entnommen. Kennt man die Lage der Maxima und Minima, die sich ja sehr einfach ein für allemal bestimmen läßt, so stellt man nur auf einige von ihnen ein und mittelt die erhaltenen V-Werte. Für die meisten Fälle genügt es bei weitem, wenn man sich auf zwei Punkte mit je etwa 5 Ablesungen beschränkt. Auf diese Weise ist eine Stelle der Probeplatte in einer Minute geprüft. Um die ganze Platte gleichmäßig prüfen zu können, empfiehlt sich bei Daueraufstellungen ein Kreuzschlitten.

Das Pulfrichphotometer kann selbstverständlich durch jedes andere Halbschattenphotometer ersetzt werden. Eine kleine Steigerung der Schnelligkeit und Genauigkeit der Prüfung würde man erhalten, wenn man einen schmalen Spalt, hinter dem sich eine Photozelle befindet, über das Bild G führte, und das zugehörige Elektrometer in Intensitäten geeicht hätte. — Mit Fig. 3 ist aber gezeigt, daß sich auch ein sinusförmiger Intensitätsverlauf mit hinreichender Genauigkeit durch ein Halbschattenphotometer ausmessen läßt.

Die Anordnung kann unverändert zur Prüfung von Linsen und Keilen benutzt werden, indem man die Verschiebungen der Streifen mißt, wenn die Probestücke über die beiden ausgeblendeten Beugungsordnungen geführt werden. Man kommt so zu dem bereits erwähnten Verfahren von Michelson u. a. Es ist leicht ersichtlich, daß die beiden Methoden der Verschiebungs- und Sichtbarkeitsmessung oft mit Vorteil gleichzeitig anzuwenden sind. Führt man beispielsweise einen Keil in der zur Keilkante senkrechten Richtung über beide Ordnungen, so liefern die Verschiebungen die Schwankungen des Keilwinkels, die Sichtbarkeitsänderungen die Fehler in der Richtung senkrecht dazu. Daß man hier vorteilhaft in mehreren Orientierungen prüft, wurde bereits betont. Als Marke für die Verschiebungsmessung kann man unmittelbar die Trennungslinie im Photometer benutzen.

Jena, Institut für wissenschaftliche Mikroskopie und angewandte Optik, Februar 1932.

(Eingegangen 18. Mai 1932.)

Über die Zerstreuung von Kathodenstrahlen durch Kristalloberflächen.

Von F. Kirchner und H. Raether.

Mit Tafel V.

Vor ungefähr einem Jahre wurde von W. L. Bragg und F. Kirchner[1]) gezeigt, daß ein sehr dünner Kristall, durch den eine genügend kurzwellige Strahlung geschickt wird, wie ein zweidimensionales Gitter wirken kann. Dies beruht darauf, daß die Streustrahlen einer wenig ausgedehnten Punktreihe, die parallel zur Strahlrichtung liegt, bei kleinen Streuwinkeln keinen merklichen Phasenunterschied aufweisen. In dem entsprechenden Winkelbereich des nullten Hauptmaximums der zugehörigen Interferenzfunktion wirkt infolgedessen der Kristall, der eine Dicke von der Größenordnung 10^{-7} cm haben kann, wie ein Flächengitter, das durch Projektion aller Streuzentren des räumlich ausgedehnten Kristalls auf die Ebene senkrecht zur Strahlrichtung entstanden ist[2]). In der Tat liefern z. B. die Kristalle, die man mit schnellen Kathodenstrahlen gelegentlich in dünnen Kollodiumfilmen findet[3]), ein Interferenzbild, dessen Intensitätsverteilung allein durch die zur Strahlrichtung senkrechten Punktreihen, d. h. durch die Struktur des eben genannten Flächengitters bestimmt wird.

Bei der streifenden Reflexion von Kathodenstrahlen an der Oberfläche eines dicken Kristalls sind die Verhältnisse weniger leicht zu übersehen. Aus den zahlreichen Interferenzversuchen mit „langsamen" Elektronen, vor allem an nichtleitenden Kristallen, kann man kein klares Bild gewinnen, weil es dort infolge von noch nicht vermeidbaren Störungen häufig nicht gelingt, die Messungsergebnisse zu reproduzieren. (In einigen neueren Arbeiten[4]) sind zur Vermeidung dieser Schwierigkeit nur solche Intensitätsmaxima als „reell" angenommen worden, die in mehr als 60 oder 65 Proz. der Meßreihen auftraten; dieses Verfahren dürfte aber kaum zu zuverlässigen Ergebnissen führen). Günstiger liegen die Verhältnisse bei den schnellen Kathodenstrahlen, weil hier die Interferenzbilder leicht photographiert werden können. Die vereinzelten bisherigen Reflexionsversuche mit schnellen Kathodenstrahlen an Einkristallen[1]) haben außer der normalen Braggschen Reflexion des Primärstrahls noch eine selektive Reflexion („Kikuchi"-Linien) der beim Eindringen in den Kristall diffus zerstreuten Strahlung ergeben.

Es soll nun gezeigt werden, daß unter gewissen Versuchsbedingungen Interferenzbilder auftreten, deren Verständnis wesentlich erleichtert wird durch die Annahme, daß die oberste Netzebene des Kristalls als Flächengitter wirkt. Das

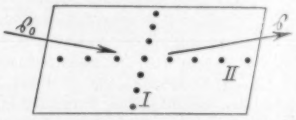

Fig. 1. Oberste Netzebene eines Kristalls, an dem schnelle Kathodenstrahlen unter kleinem Glanzwinkel reflektiert werden. (ϑ_0: einfallender Strahl; ϑ: reflektierter Strahl).

wirksame Flächengitter liegt jetzt nicht senkrecht zur Strahlrichtung, wie im Falle der Durchstrahlung, sondern wegen der streifenden Belichtung annähernd parallel dazu (s. Fig. 1).

Die der Punktreihe I entsprechenden Laue-kegel haben wegen der Kleinheit von λ eine Öffnung von fast 180°, weil die Reihe I senkrecht zum Strahl liegt; ihre Schnittkurven mit der zur Strahlrichtung senkrechten Ebene der photographischen Platte seien die in Fig. 2 von

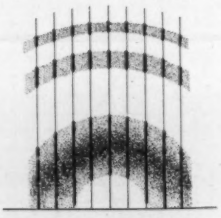

Fig. 2. Schema des Interferenzbildes, das bei der in Fig. 1 dargestellten Anordnung zu erwarten ist.

oben nach unten verlaufenden Linien, die praktisch zu Geraden ausarten. Die Breite dieser Interferenzlinien ist entsprechend der relativ großen Zahl von beugenden Gitterpunkten sehr gering, d. h. nicht merklich größer, als der Divergenz des Strahls entspricht. Die Punktreihe II liegt annähernd parallel zum Strahl; sie verursacht deshalb Interferenzkegel mit nur geringer Öffnung, die die photographische Platte

1) W. L. Bragg und F. Kirchner, Nature **127**, 738, 1931.

2) Man kann also bei der Durchstrahlung nicht erwarten — wie es kürzlich J. J. Trillat und Th. v. Hirsch (Zeitschr. f. Phys. **75**, 784, 1932 Fig. 16) bei der Diskussion der Elektroneninterferenzen an Blattgold und Platin getan haben — daß man ein Interferenzbild erhält, wie es durch eine einzige Netzebene erzeugt werden würde.

3) Naturw. **22**, 463, 1931.

4) W. Boas und E. Rupp, Ann. d. Phys. **13**, 5, 1932; W. Dames, Ann. d. Phys. **12**, 185, 1932.

1) S. Kikuchi, Proc. Imp. Acad. Jap. **4**, 271, 275, 354, 471, 1928. S. Kikuchi und Nishikawa, Proc. Imp. Acad. **4**, 475, 1928. Emslie, Nature 977, 1929. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. **133**, 1, 1931.

in Kreisen schneiden. Die entsprechenden Hauptmaxima (vor allem das nullte!) sind ziemlich breit (s. Fig. 2), weil offensichtlich nur eine relativ geringe Anzahl von Punkten der Reihe II kohärent streut. Durch Überlagerung der Interferenzkurven von I und II entsteht das in Fig. 2 durch Verstärkung angedeutete Interferenzbild, welches in den in Fig. 6—9 und 12 wiedergegebenen Aufnahmen von FeS_2 und PbS je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger deutlich ausgeprägt ist.

Die Fig. 2 entspricht einem einfachen quadratischen Flächengitter; haben wir ein flächenzentriertes Gitter vor uns, wie es z. B. von den Schwefelmolekülen (S_2) im Pyrit, bzw. von den *Pb*-Atomen im PbS, auf der Würfeloberfläche gebildet wird[1]), so entsteht wegen der Auslöschung der Interferenzen mit „gemischten Indizes" das in Fig. 3 gezeichnete Interferenzbild. Fig. 4 ist eine Reflexionsaufnahme an der Würfelfläche von Pyrit (FeS_2) mit der Strahlrichtung parallel zur Würfelkante. Während der Aufnahme wurde der Kristall um einige Grad geschwenkt; infolgedessen sind eine größere Zahl von Netzebenen in Reflexionsstellung gekommen. Wenn man zunächst nur die senkrechten Linien ins Auge faßt, so erkennt man die für ein flächenzentriertes Gitter charakteristische Intensitätsverteilung der Fig. 3. Damit ist gezeigt, daß der Charakter

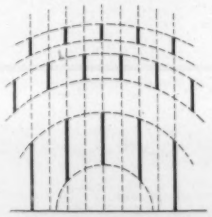

Fig. 3. Nach Fig. 1 zu erwartendes Interferenzbild, wenn die oberste Netzebene flächenzentriert ist. Die gemischten Indizes fallen aus; infolgedessen liegen die Maxima des ersten Kreises in der Mitte zwischen den Maximis des nullten und zweiten Kreises.

des Interferenzbildes in erster Linie durch die Anordnung der Gitterpunkte in der obersten Netzebene bestimmt wird.

Einen weiteren Hinweis hierauf bildet folgende Beobachtung. Wenn z. B. der Strahl bei Reflexion an einer Würfeloberfläche von PbS parallel zur Flächendiagonale verläuft, dann sollte man für einen in die Tiefe dringenden Strahl als kleinsten seitlichen Abstand der im Interferenzbild in gleicher Höhe liegenden Maxima denjenigen erwarten, der einem beugenden Abstand von $^1/_4$ der Flächendiagonale entspricht; (vgl. Fig. 5) in Wirklichkeit ist aber der Abstand der vertikalen Linien nur halb so groß. Fig. 6 zeigt eine Aufnahme an der (001)-Fläche von PbS mit der

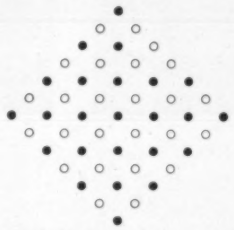

Fig. 5. Oberste Netzebenen der Würfelfläche eines flächenzentrierten Kristalls. ● erste Netzebene, ○ zweite Netzebene, eine halbe Würfelkantenlänge tiefer liegend.

Strahlrichtung parallel zur Würfelkante; der Abstand der vertikalen Linien entspricht der halben Würfelkante (s. Fig. 3). Fig. 7 zeigt eine Aufnahme der gleichen Fläche mit der Strahlrichtung parallel zur Flächendiagonale. Die Tatsache, daß der Abstand der vertikalen Linien hier kleiner ist als in Fig. 6 — er entspricht der halben Flächendiagonale der Fig. 5 — zeigt unmittelbar die Wirkung der obersten Netzebene.

Eine unabhängige Bestätigung dieser Auffassung ist die Tatsache, daß die Kikuchilinien, bezw. die mit diesen wesensverwandten Bänder, die ihre Entstehung einer Braggschen Reflexion der beim tieferen Eindringen zerstreuten Strahlung, also einer Raumgitterwirkung verdanken, stets den aus dem Raumgitter berechneten richtigen Abstand haben. Aus der Fig. 7 ist z. B. ersichtlich, daß das von unten nach oben verlaufende helle Band, das der Raumgitterreflexion (220) entspricht, doppelt so breit ist, wie der Abstand der vertikalen Striche. Die gleiche Erscheinung zeigt die Fig. 14, die eine Aufnahme an der (100)-Fläche von Steinsalz mit der Strahlrichtung parallel zur Flächendiagonale darstellt.

Eine andere bemerkenswerte Erscheinung tritt bei Bestrahlung einer Würfeloberfläche von FeS_2 auf: das Interferenzbild zeigt in zwei um 90° verschiedenen Azimuten, bei denen der Strahl in beiden Fällen parallel zu einer Würfelkante verläuft, ein vollkommen verschiedenes Aussehen. (Fig. 8 u. 9). Die Verschiedenheit des Abstandes der senkrechten Striche ist wieder am einfachsten zu erklären, wenn man die beugende Wirkung der obersten Netzebene betrachtet.

[1]) Im PbS überwiegt die Streuwirkung des *Pb* diejenige des *S*; im FeS_2 überwiegt S_2.

Die oberste Netzebene eines Würfelkristalls von FeS_2 hat nämlich nach der von W. L. Bragg durchgeführten Röntgenanalyse das in Fig. 10 gezeichnete Aussehen; In Fig. 8 war die Strahlrichtung parallel a (s. Fig. 10); der Abstand der

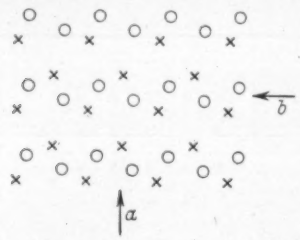

Fig. 10. Anordnung der obersten Schwefel (○) — und Eisen (×) — Atome in der Würfelfläche von FeS_2.

vertikalen Striche entspricht der kleinen Gitterperiode. In der nächsten Fig. 9 war die Strahlrichtung parallel b; der Abstand der Striche ist jetzt entsprechend der doppelt so großen Periode des Gitters (s. F. 10) nur noch halb so groß wie in Fig. 8.[1]) Der gleiche Unterschied macht sich auch in den Drehkristallaufnahmen Fig. 4 und 11 bemerkbar.

Schließlich soll noch eine Aufnahme (Fig. 12) an der Würfelfläche von FeS_2 diskutiert werden, bei der die Strahlrichtung parallel zur Flächendiagonale war. Der Abstand der vertikalen Linien entspricht wie im oben diskutierten Falle des PbS der halben Flächendiagonale. Bei genauerer Betrachtung der Aufnahme erkennt man ferner, daß die vertikalen Linien in der 1. Ordnung (mittlerer Kreis) gegenüber der 0. und 2. Ordnung um die Hälfte ihres Abstandes versetzt sind. Dies kann man wieder auf ein flächenzentriertes Gitter zurückführen; der Grundbereich dieses Gitters ist in die Fig. 13 eingezeichnet.

Zum vollen Verständnis der Interferenzerscheinungen ist es natürlich notwendig, zu berücksichtigen, daß mehrere Flächengitter hintereinander stehen; wir müssen deshalb noch den Einfluß der Interferenzen an der Punktreihe III, die senkrecht zur Kristalloberfläche verläuft, untersuchen[2]). Die Schnittkurven der entsprechenden Interferenzkegel verlaufen in den Fig. 2 und 3 horizontal. Die Breite der zugehörigen Maxima ist ziemlich beträchtlich, weil wegen der geringen Eindringungstiefe des Strahls nur wenige Gitterpunkte an der Interferenz teilnehmen; man kann die Eindringungstiefe, die natürlich vom Streuvermögen der Atome abhängt, direkt aus der Breite der Maxima berechnen. Dabei ist es übrigens nicht notwendig, den Kristall während der Aufnahme zu drehen, da diese Maxima innerhalb des breiten Hauptmaximums der dritten Interferenzbedingung liegen. (s. Fig. 6—9, 14). Infolgedessen erhält man auch bei Aufnahmen, bei denen sich der Kristall in Reflexionsstellung für eine bestimmte Netzebene (z. B. in Fig. 14 006 von $NaCl$) befindet, häufig eine ganze Anzahl von anderen Reflexionen, die in ihrer Gesamtheit das Aussehen eines Flächengitterspektrums von derjenigen Art liefern, wie man es bei der Durchstrahlung dünner Kristalle (vgl. Einleitung) erhält. Das in Reflexion erhaltene Interferenzbild der Fig. 14 zeichnet sich aber dadurch aus, daß die einzelnen Punkte je nach dem zugehörigen Glanzwinkel infolge der Brechung mehr oder weniger nach kleinen Streuwinkeln verschoben sind. Die Ausmessung der Bilder lieferte in allen bisher

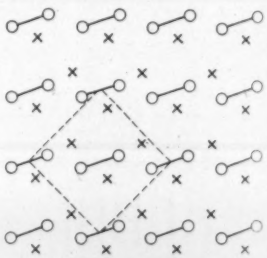

Fig. 13. Anordnung der S (○) — und Fe (×) — Atome in der obersten Würfelfläche von Pyrit. Das eingezeichnete, von den S—Atomen gebildete flächenzentrierte Gitter verursacht die charakteristischen Auslöschungen der Fig. 12.

untersuchten Fällen ($NaCl$, FeS_2, PbS, $CaCO_3$, CaF_2, Glimmer und andere) stets positive Werte des inneren Potentials, die zwischen 5 und 15 Volt liegen; die von anderen Autoren an nicht leitenden Kristallen gefundenen negativen Werte des inneren Potentials sind offensichtlich durch störende Aufladungen zu erklären. Solche störenden Aufladungen treten natürlich sehr leicht auf; sie können aber bei schnellen Elektronen vermieden werden.

Durch die vorstehenden Beobachtungen scheinen uns die bei der Reflexion von Elektronen an massiven Kristallen herrschenden Verhältnisse, die bisher noch vollkommen unübersichtlich waren

1) Der Richtung b entspricht bei genauerer Betrachtung der Kristalloberfläche eine deutlich sichtbare Streifung.

2) Eine Diskussion der Interferenzintensitäten mit Hilfe des Strukturfaktors wird H. Raether demnächst in einer ausführlicheren Arbeit geben.

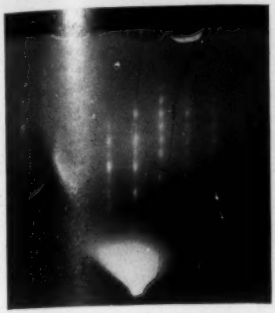

Fig. 4. Reflexionsaufnahme an einer Würfelfläche von Pyrit (FeS_2); Strahl parallel zur Würfelkante. Der Kristall wurde während der Aufnahme ein wenig geschwenkt.

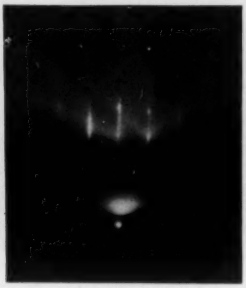

Fig. 6. Reflexionsaufnahme an der Würfelfläche von PbS; Strahl parallel zur Würfelkante.

Fig. 7. Reflexionsaufnahme an der Würfelfläche von PbS; Strahl parallel zur Flächendiagonale.

Fig. 8. Reflexionsaufnahme an der Würfelfläche von FeS_2; Strahlrichtung parallel zur Würfelkante (s. Fig. 10).

Fig. 9. Würfelfläche von FeS_2; Strahlrichtung parallel zur Würfelkante (s. Fig. 10).

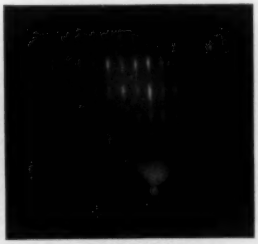

Fig. 11. Gleiche Würfelfläche wie in Fig. 4; aber Strahlrichtung parallel zur anderen Würfelkante. Kristall während der Aufnahme etwas geschwenkt.

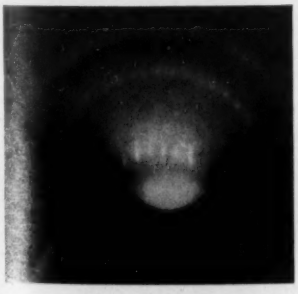

Fig. 12. Würfelfläche von Pyrit (FeS_2). Strahl parallel zur Flächendiagonale. Kleinerer Plattenabstand.

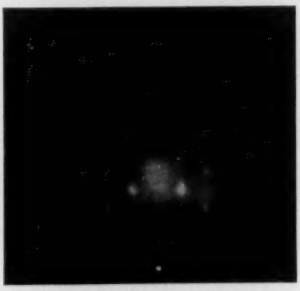

Fig. 14. Würfelfläche von Steinsalz ($NaCl$), Strahl parallel zur Flächendiagonale.

und zu manchen unhaltbaren Folgerungen geführt haben, so weit geklärt zu sein, daß der Weg für die praktische Anwendung der Elektronenreflexion auf die mannigfachen Strukturprobleme der Oberflächen freigelegt ist.

Wir schulden herzlichen Dank Herrn Geh. Rat Sommerfeld, in dessen Institut die vorstehenden Untersuchungen durchgeführt wurden, und der Rockefeller-Foundation, die die zur Durchführung notwendigen Mittel zur Verfügung stellte.

München, Inst. für theor. Phys., Mai 1932.

(Eingegangen 1. Juni 1932.)

Über Messungen an Selen-Sperrschicht-Photozellen.

Von L. Bergmann.

(Physikalisches Institut der Universität Breslau.)

In den letzten zwei Jahren ist von verschiedenen Seiten[1]) eine neue Art von Photozellen entwickelt worden, die den Namen „Sperrschicht-Photozellen" erhalten hat und die auch zur Zeit schon im Handel erhältlich ist. Das wesentlich Neue bei diesen Zellen ist, daß die Elektronen vom Licht in einem Halbleiter an der Grenze zwischen letzterem und einer aufgebrachten Elektrode ausgelöst werden. Infolge der ihnen vom Licht mitgeteilten Energie durchdringen sie die Sperrschicht zwischen Halbleiter und angrenzender Elektrode, die eine unipolare Leitfähigkeit hat, und liefern in einem äußeren Kreise einen Strom, der sich für gewöhnlich bereits mittels Zeigermeßinstrumenten nachweisen läßt. Bei dieser Anordnung sind zwei Fälle zu unterscheiden, entweder liegt die Sperrschicht an der Rückseite der Zelle und das Licht durchdringt die ganze Halbleiterschicht und die ausgelösten Elektronen gehen in Richtung des Lichtes an der Rückseite der Zelle aus dem Halbleiter in die angrenzende Elektrode (Hinterwandeffekt) oder die Sperrschicht befindet sich zwischen der Vorderseite des Halbleiters und der darauf aufgebrachten Metallelektrode, so daß die vom Licht im Halbleiter ausgelösten Elektronen gegen die Richtung des Lichtes nach der Vorderseite der Elektrode übergehen (Vorderwandeffekt). Als Halbleiter werden bisher bei praktisch ausgeführten Zellen Kupferoxydul (Lange und Schottky) und Selen (Bergmann, Lange) benutzt. Während die Kupferoxydulzellen sowohl als Hinterwandzellen (Lange) wie auch als Vorderwandzellen (Schottky und Duhme) ausgebildet werden, arbeitet die Selen-Sperrschichtzelle als Vorderwandzelle. Sie ist von mir aus den Platten des Selen-Metall-Gleichrichters entwickelt worden und darf heute als die empfindlichste Sperrschichtphotozelle bezeichnet werden. Sie wird zur Zeit in zwei normalen Ausführungen mit 2,8 und 9,7 cm^2 Oberfläche hergestellt[1]). Das Selen ist in dünner Schicht auf einer runden Eisenplatte aufgeschmolzen und durch entsprechendes Erhitzen in die graue, kristalline, metallische Modifikation übergeführt. Auf die Oberfläche ist mittels Kathodenzerstäubung eine gut lichtdurchlässige Metallelektrode aus einem Edelmetall (Gold oder Platin) aufgestäubt. Damit die unipolare Sperrschicht zwischen dem Selen und der aufgebrachten Metallhaut erhalten bleibt, kommen als Metalle nur Edelmetalle in Frage, die sich mit dem Selen nicht zu irgendwelchen Seleniden verbinden. Über die maximale Empfindlichkeit sowie ihre spektrale Verteilung und die Temperaturabhängigkeit ist an früherer Stelle berichtet worden[2]). Als Anhaltspunkt sei erwähnt, daß die Zelle pro Lumen eingestrahlten weißen Lichtes etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Amp. bei einem Außenwiderstand von 2 Ohm liefert und daß bei dem gleichen Lichtstrom die Photo-E.M.K. etwa 0,2 Volt beträgt.

Im folgenden sollen nun Messungen an solchen Selen-Sperrschicht-Photozellen mitgeteilt werden, die im letzten Jahre ausgeführt wurden und die die Abhängigkeit des Photostromes und der Photo-E.M.K. von Belichtung, beleuchteter Zellenoberfläche usw. wiedergeben. Derartige Messungen, die für die praktische Anwendung solcher Zellen von Wert sind, sind bisher nur an Kupferoxydul-Hinterwandzellen von O. v. Auwers und H. Kerschbaum ausgeführt und mitgeteilt worden[3]). Das Wesentliche für das Zustande-

1) B. Lange, Physik. Zeitschr. **31**, 139 und 964, 1930; Naturwiss. **19**, 525, 1931; Physik. Zeitschr. **32**, 850, 1931. W. Schottky, Physik. Zeitschr. **31**, 916, 1930; Zeitschr. f. techn. Phys. **11**, 458, 1930; Physik. Zeitschr. **32**, 833, 1931. E. Duhme und W. Schottky, Naturwiss. **18**, 735, 1930; L. Bergmann, Physik. Zeitschr. **32**, 286, 1931; Naturwiss. **19**, 618, 1931. — Eine zusammenfassende Darstellung findet sich in dem Buch von R. Fleischer und H. Teichmann: Die lichtelektrische Zelle. Dresden, Verlag Steinkopf.

2) L. Bergmann, l. c.; B. Lange, Naturwiss. **19**, 525, 1931 und Phys. Zeitschr. **32**, 850, 1931.

3) O. v. Auwers und H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **7**, 129, 1930.

1) Hersteller: S. A. F., Nürnberg 2.

Erst während der Zusammenstellung der vorliegenden Messungen wurde mir eine Arbeit von R. Deaglio, Atti di Torini **66**, 396, 1931 zugänglich, in der über einige an Selen-Gleichrichterplatten der S. A. F. Nürnberg vorgenommenen Messungen berichtet wird, die mit den hier mitgeteilten Ergebnissen übereinstimmen.

kommen des Sperrschichtphotoeffektes ist das Vorhandensein eines Halbleiters mit großem innerem photoelektrischem Effekt (z. B. Cu_2O, Se, PbS) und das Auftreten einer unipolaren Sperrschicht zwischen diesem Halbleiter und der aufgebrachten Gegenelektrode. Das notwendige Vorhandensein einer Sperrschicht ist auch der Grund, daß der Sperrschicht-Photoeffekt in erster Linie an den Halbleiter-Metall-Kombinationen gefunden wurde, die als Trockengleichrichter in

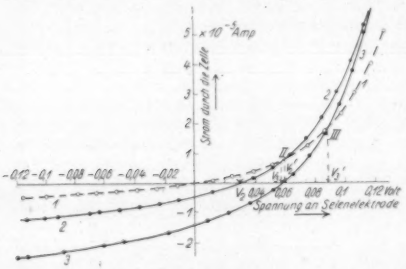

Fig. 1.

der Wechselstromtechnik Eingang gefunden haben. Kurve 1 in Fig. 1 gibt die Dunkelcharakteristik einer Selenphotozelle wieder, die als durchsichtige Elektrode eine aufgestäubte Goldhaut besitzt. Man erkennt die gute Gleichrichterwirkung zwischen dem Selen und der Goldelektrode. Die bevorzugte Durchlaßrichtung für Elektronen ist die Richtung aufgestäubte Goldelektrode-Selen. Bei $\pm$ 0,12 Volt Spannung an der Zelle

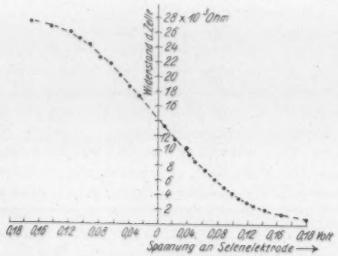

Fig. 2.

verhalten sich die Ströme ungefähr wie 10 : 1. Der Widerstand der Zelle in Abhängigkeit von der an die Zelle angelegten Spannung ist durch die Kurve in Fig. 2 wiedergegeben. Nimmt man die in Fig. 1 besprochene Charakteristik der Zelle auf, wenn diese gleichzeitig belichtet wird, so ergeben sich die Kurven 2 und 3 in Fig. 1, die Belichtungen der Zelle durch eine 25 Watt Lampe aus 130 bzw. 60 cm Entfernung entsprechend. Diese Kurven 2 und 3 schneiden die Dunkelcharakteristik in zwei verschiedenen Punkten II und III. An diesen Punkten, die den angelegten Spannungen V_2' und V_3' entsprechen, ist der Photoelektronenstrom Null und kehrt sein Vorzeichen um. Bei angelegten Spannungswerten, die kleiner als V_2' bezw. V_3' sind, subtrahiert sich der Photostrom von dem Dunkelstrom. Bei den Spannungen $V_2' = 0.03$ Volt bzw. $V_3' = 0{,}057$ ist Photostrom und Dunkelstrom gleich; der resultierende Strom durch die Zelle ist Null, und unterhalb V_2' bzw. V_3' überwiegt der Photoelektronenstrom. Bei negativen Spannungen an der Selenelektrode (+ an der Goldelektrode) hat der Photostrom die gleiche Richtung wie der Dunkelstrom. Der Photostrom setzt sich dabei aus zwei Teilen zusammen, dem trägheitslosen Anteil, der dem eigentlichen Sperrschicht-Photoeffekt an der Grenze Selen-Goldelektrode entspricht und dem trägen Anteil des inneren im Selen ausgelösten Sekundärstromes. Oberhalb der Schnittpunkte II und III nimmt der Dunkelstrom bei Belichtung zu. Der zusätzliche Anteil rührt jetzt nur noch vom inneren Photoeffekt her; die an der Goldelektrode liegende negative Spannung ist jetzt so groß, daß die Photoelektronen nicht mehr dagegen anlaufen können. Der Schnittpunkt III mit der Dunkelcharakteristik ist infolge gesteigerter Beleuchtung gegenüber dem Punkt II zu größeren Spannungswerten ver-

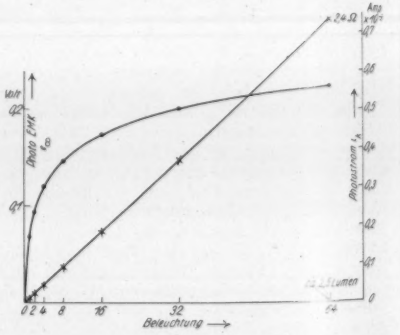

Fig. 3.

schoben. Dies ist bei einer Zelle mit Hinterwandeffekt nicht der Fall. Dort schneiden die Charakteristiken bei verschiedener Belichtung die Dunkelcharakteristik in ein und denselben Punkte[1]). Der Grund dafür liegt, wie schon

1) Siehe z. B. Fig. 44 in der Arbeit von Auwers und Kerschbaum l. c.

Auwers und Kerschbaum angeben, darin, daß bei Vorderwandzellen der innere Photoeffekt den äußeren Sperrschichtphotoeffekt weit mehr übertrifft als dies bei Hinterwandzellen der Fall ist, wo die Halbleiterschicht sehr dünn gehalten wird, um möglichst viel Licht an die hintere Grenzfläche durchdringen zu lassen.

Die Abhängigkeit des Photostromes bei verschwindendem äußeren Widerstand (Kurzschlußstrom i_k) sowie der Photo-E.M.K. bei offener Zelle (Leerlaufspannung e_∞) von der Belichtung ist in Fig. 3 dargestellt. Der Widerstand des Meßinstrumentes für die Strommessung betrug 2,4 Ω. Bis zu hohen Belichtungsstärken ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit strenge Linearität zwischen Kurzschlußstrom und Belichtung. Die Photo-E.M.K. dagegen strebt einem Sättigungswert zu, der bei etwa 0,24 Volt liegt. Die Photo-E.M.K. genügt also scheinbar nicht der Einsteinschen Beziehung, wonach sie unabhängig von der einfallenden Lichtintensität und nur eine Funktion der Frequenz des einfallenden Lichtes ist. Der Grund hierfür ist in dem Rückstrom zu suchen, der durch ein Rückfließen der Elektronen von der vorderen Goldelektrode in der Durchlaßrichtung der Zelle nach dem Selen sich bildet. Es ist daher die Photozelle in Wirklichkeit dauernd über den Widerstand der Sperrschicht geschlossen, der nebenbei, wie es Fig. 2 zeigte, spannungsabhängig ist. Legt man daher parallel zur Zelle

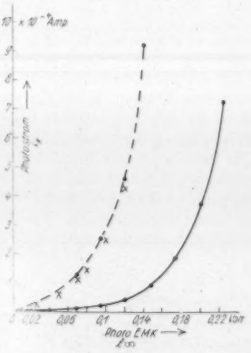

Fig. 4.

einen Widerstand R_a und bemißt ihn so, daß die Photo-E.M.K. der scheinbar offenen Zelle auf die Hälfte absinkt, so würde R_a die Größe des Zellenwiderstandes in der Durchlaßrichtung für Elektronen ergeben, wenn dieser nicht spannungsabhängig wäre. Da aber der Widerstand der Sperrschicht mit fallender Spannung ansteigt (s. Fig. 2), erhält man auf diese Weise zu kleine Werte. In der weiter unten wiedergegebenen Fig. 5 zeigen die gestrichelten Kurven wie die Photospannung in Abhängigkeit von der Belichtung bei Parallelschaltung verschiedener Außenwiderstände sich ändert.

Trägt man aus den Werten der Fig. 3 in Abhängigkeit von der Photo-E.M.K. den Kurzschlußstrom als Ordinate auf, so ergibt sich die in Fig. 4 dargestellte Stromspannungscharakteristik, die in ihrem Verlauf der Dunkelcharakteristik

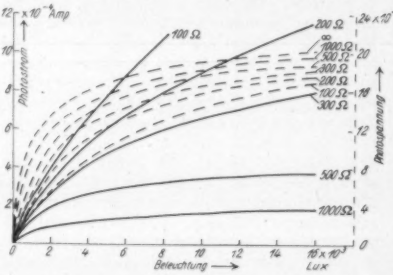

Fig. 5.

der Zelle (Fig. 1) ähnlich sieht, aber in fast allen beobachteten Fällen etwas oberhalb derselben verläuft. In Fig. 4 ist der untere Teil der Stromspannungscharakteristik in 10facher Maßstabe nochmals gezeichnet; die angedeuteten Kreuze geben die entsprechenden Werte der Dunkelcharakteristik aus der Fig. 1 wieder. Die Differenz ist auf die Wirkung des inneren Photoeffektes zurückzuführen[1]).

Die strenge Linearität zwischen Photostrom und Belichtung ist bei hohen Werten der letzteren nur bei verschwindendem Außenwiderstand gewährleistet. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in der Zelle selbst die Selenschicht einen gewissen inneren Bahnwiderstand darstellt, der aber infolge des großen Querschnittes und der geringen Dicke bei den vorliegenden Zellen nur bei ganz hohen Belichtungsstärken eine Krümmung der Stromkurven bewirkt. Liegt dagegen im Außenkreis der Zelle ein Widerstand R_a, so tritt mit zunehmendem Widerstand eine größerwerdende Krümmung der Stromkurve auf. Der Photostrom i erzeugt am Widerstand R_a einen Spannungsabfall $e = R_a \cdot i$, der auf die vom Licht in der Zelle ausgelösten Elektronen bremsend einwirkt, so daß nicht mehr alle ausgelösten Elektronen die Sperrschicht ganz durchdringen und infolgedessen mit zunehmender Beleuchtung also steigendem i bzw. mit wachsendem R_a eine Krümmung der

1) S. Auwers und Kerschbaum l. c.

Stromkurven einsetzt. In den Fig. 5[1]) und 9 sind derartige Messungen wiedergegeben, wobei der Parameter der Außenwiderstand R_a ist. Diese Erscheinung muß man beachten, wenn man mit Sperrschichtphotozellen Photometrierungen ausführen will und Meßinstrumente mit großem Eigenwiderstand benutzt.

Auch beim Anschluß der Zelle an den Eingang eines Verstärkers zwecks Nachweis schwacher, wechselnder Lichtstärke ist diese Erscheinung zu beachten. Dies soll an den in Fig. 6 wiedergegebenen Messungen erläutert werden. Die Photozelle war über einen Transformator an den Eingang eines Röhrenverstärkers angeschlossen. Im Primärkreis desselben lag ein variabler Ohmscher Widerstand in Reihe mit der Zelle. Die Zelle wurde mit intermittierendem Licht (Unterbrechungsfrequenz 1000/sec) konstanter Intensität belichtet. Ein an den Ausgang des Verstärkers über einen Gleichrichter angeschlossenes Milliamperemeter ergab einen konstanten Ausschlag von 4 Milliamp. Wurde nun die Zelle gleichzeitig mit kontinuierlichem Licht bestrahlt, so änderte sich der Ausschlag des Meßinstrumentes um so mehr, je größer der Widerstand im Zellenkreis war. Erst bei einem Widerstand von etwa 10 Ohm war der Einfluß des kontinuierlich zugestrahlten Lichtes gleich Null. Die Ergebnisse sind in den Kurven der Fig. 6 dargestellt. Auch

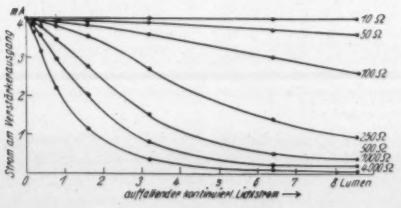

Fig. 6.

bei diesen Versuchen ist es der Spannungsabfall an dem Widerstand des Zellenkreises der als Gegenspannung den Austritt der Photoelektronen bremst.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[2]): Ist der Sperrschichtphotoeffekt ein Hallwachseffekt? weisen E. Perucca und R. Deaglio gerade auf diese Erscheinung hin und geben eine Anzahl Kurvenscharen an, die die Abhängigkeit des Photostromes von der Gegenspannung $e = r_a \cdot i$, von der Beleuchtung l und dem äußeren Widerstand r_a darstellen und die aus Werten von Ramsauer für die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrisch ausgelöster Elektronen berechnet wurden. Diese Kurven sind in den Fig. 7 a—d nochmals wiedergegeben. Es wurde versucht, durch entsprechende Messungen an einer normalen Selensperrschichtphotozelle diese Kurven

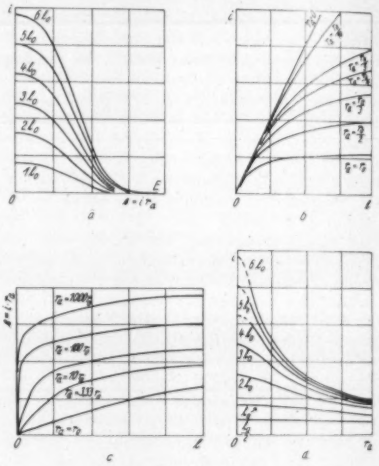

Fig. 7 a—d.

zu verifizieren. Die Ergebnisse sind in den Fig. 8 bis 11 dargestellt. Man erkennt auf den ersten Blick die gute Übereinstimmung mit den oben angeführten berechneten Kurven. Besonders schön kommt in den Kurven der Fig. 11 die Hyperbelform bei hohen Beleuchtungsstärken heraus. Die Zelle wirkt wie ein Element mit der elektromotorischen Kraft E, die von der Beleuchtung abhängt, das auf einen äußeren Widerstand r_a arbeitet und einen inneren Widerstand r_0 besitzt, so daß der von ihm gelieferte Strom der Gleichung $i = \dfrac{E}{r_0 + r_a}$ genügt.

In der folgenden Fig. 12 sind ebenfalls für eine Selenphotozelle mit 10 cm² Oberfläche Strom i und Klemmenspannung e für vier verschiedene Beleuchtungsstärken als Funktion des Außenwiderstandes R_a aufgetragen und die strichpunktierte Kurve stellt für jede Beleuchtung die der Zelle entzogene elektrische Leistung $N = e \cdot i$ dar. Man findet, wie bei jedem elektrischen Generator mit dem Eigenwiderstand r_0, für einen bestimmten Außenwiderstand $R_a = r_0$ ein Maximum der abgegebenen Leistung. Dieser günstigste Außenwiderstand rückt mit größerwerdender Beleuchtungsstärke zu kleineren Wer-

1) Diese und die in Fig. 12 gebrachten Messungen verdanke ich dem Laboratorium der S. A. F., Nürnberg.

2) Zeitschr. f. Phys. **72**, 102, 1931.

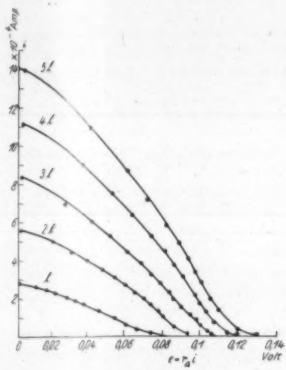

Fig. 8.

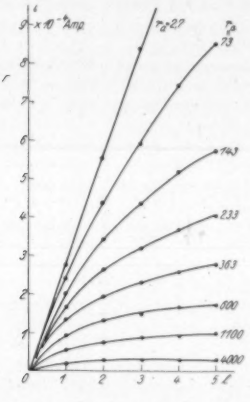

Fig. 9.

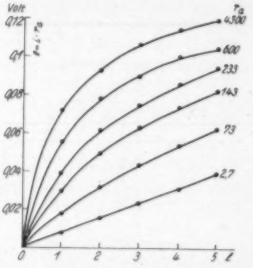

Fig. 10.

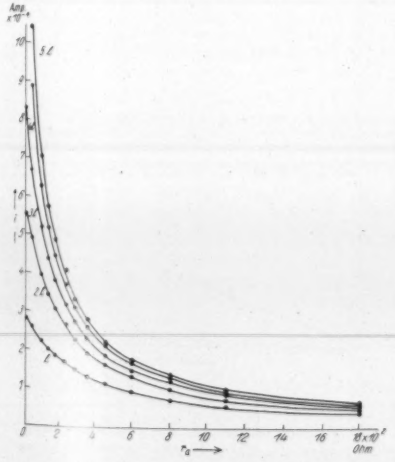

Fig. 11.

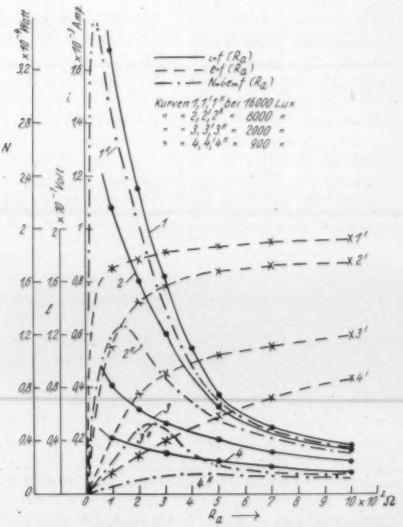

Fig. 12.

ten, wie dies ja auch aus dem Verlauf der Zellencharakteristik folgt.

Bei den bisher mitgeteilten Messungen wurde die Variation der Zellenbeleuchtung auf zweierlei Weise vorgenommen. Entweder wurde der Abstand Zelle-Lichtquelle verändert, oder es wurde der Glühfaden einer 500-Watt-Kino-Projektionsglühlampe mittels eines photographischen Objektivs vergrößert auf die Zellenoberfläche abgebildet und die auffallende Lichtintensität durch Verstellen der Irisblende des Objektivs variiert. Nun läßt sich die auf die Zellenoberfläche auffallende Lichtintensität noch dadurch verändern, daß man die Zelle in einem parallelen Lichtbündel

dreht und so den Einfallswinkel des Lichtes variiert. Die Helligkeit auf der Zelle ändert sich dann mit dem Kosinus des Einfallswinkels und bei Proportionalität des Photostromes mit der Beleuchtung muß dieser dem gleichen Gesetz folgen. Das Ergebnis eines solchen Versuchs ist in den Kurven der Fig. 13 dargestellt. Die ausgezeichnete Kurve I gibt die Kosinusfunktion wieder, die darauf eingezeichneten Meßpunkte

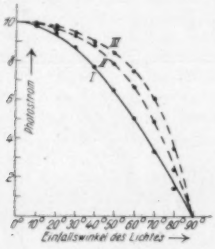

Fig. 13.

entsprechen den erhaltenen Photoströmen bei einem Außenwiderstand von 2,4 Ohm. Die gestrichelten Kurven II und III geben die gleiche Messung bei äußeren Widerständen von 517 und 5000 Ohm wieder. Da bei diesen Widerständen die Proportionalität zwischen Photostrom und Belichtung nicht mehr erfüllt ist, tritt die starke Abweichung vom Verlauf der Kosinusfunktion (Kurve I) auf. Bei diesem Versuch ist streng darauf zu achten, daß das einfallende Licht vollkommen unpolarisiert ist. Über den Einfluß polarisierten Lichtes auf die Sperrschichtphotozelle habe ich an früherer Stelle berichtet[1]).

Schließlich wurde noch mittels eines rotierenden Sektors die Variation des auf die Zelle fallenden Lichtes vorgenommen. Hierbei ergab sich ein wesentlich anderes Bild für den Verlauf des Photostromes in Abhängigkeit von der auffallenden Lichtintensität bei verschiedenen Außenwiderständen. Wie die Fig. 14 zeigt, in der solche Messungen wiedergegeben sind, liegen die Meßpunkte auf einer geraden Linie, deren Neigung sich mit der Größe des Außenwiderstandes ändert. Dies zunächst etwas erstaunliche Resultat findet folgendermaßen seine Erklärung. Durch den rotierenden Sektor hindurch wird die Zelle in den Augenblicken, wo sie beleuchtet ist, stets mit der gleichen Lichtintensität bestrahlt, die für jeden äußeren Widerstand einen ganz bestimmten Strom liefert, dessen Zeitdauer sich entsprechend den Sektoröffnungen ändert. Der von der trägheitslos arbeitenden Zelle gelieferte Strom hat bei unendlich schmalem, den Sektor durchsetzenden Lichtbündel den in Fig. 15a gezeichneten gestrichelten Verlauf und bei endlicher Breite den Verlauf der ausgezogenen Kurve, wo b die Breite des Lichtbündels ist, dessen Querschnitt rechteckig sein soll. Geht man zu einem hohen Außenwiderstand R_a über, so hat der Stromverlauf in Abhängigkeit von der Zeit t den in Fig. 15b wiedergegebenen Verlauf, wo jetzt der erste Anstieg sowie der Abfall am Ende jedes Stromstoßes nicht mehr linear erfolgt. Infolge seiner Trägheit zeigt nun das Meßinstrument den zeitlichen Mittelwert i_m der betreffenden Stromkurve an und hierdurch kommt für jeden Widerstand R_a eine Gerade zustande. Der gekrümmte Anstieg der einzelnen Stromimpulse bei höheren Widerständen kommt in den Messungen der Fig. 14 dadurch zum Ausdruck, daß die Geraden bei höheren Außenwiderständen nicht durch den Nullpunkt gehen, da der vom Instrument angezeigte Mittelwert des Stromes etwas höher liegt, als es der

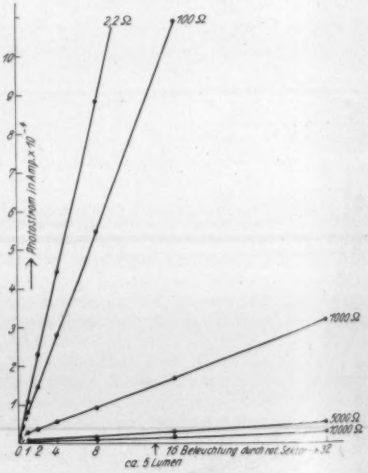

Fig. 14.

Sektoröffnung entspricht. Die einzelnen Geraden bei größeren Außenwiderständen sind also etwas parallel nach oben verschoben. Dies machte sich bei den Messungen ferner noch dadurch bemerkbar, daß der bei stehendem Sektor aufgenommene Wert des Photostromes nicht in die betreffende Kurve hineinfiel, sondern zu klein war, und zwar um so mehr, je größer der Außenwiderstand war. Es fällt ja bei stehendem Sektor der gekrümmte Anstieg des Photostromes in Abhängigkeit von der Zeit weg.

1) L. Bergmann, Physik. Zeitschr. **32**, 17, 1931.

In der Fig. 16 sind noch weitere derartige Messungen bei einem Außenwiderstand von $R_a = 20000$ Ohm wiedergegeben. Die vier Meßreihen unterscheiden sich nur dadurch, daß die Intensität der Lichtquelle abgeschwächt wurde.

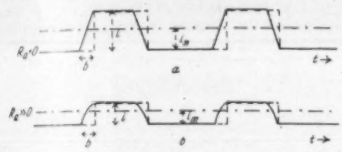

Fig. 15a und b.

In dem oberen Teil der Fig. 16 ist die Abhängigkeit des Photostromes von der Beleuchtung nach der früheren Methode der Variation der Lichtintensität durch Veränderung der Blendenöffnung des abbildenden Objektivs wiedergegeben. Die

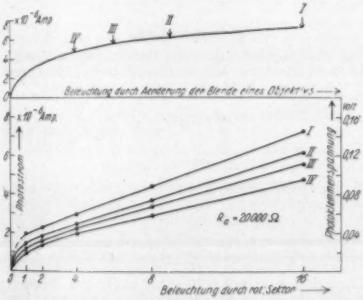

Fig. 16.

durch Pfeile bezeichneten vier Stellen geben die Stromstärke bzw. Lichtintensität an, die den unteren Meßreihen entsprechen. In diesen fällt auf, daß der letzte Meßpunkt bei der kleinsten Sektoröffnung etwas von der die übrigen Punkte verbindenden Geraden nach unten zu kleineren Stromwerten abweicht, und zwar um so mehr, je kleiner die Lichtintensität der den Sektor beleuchtenden Lampe ist. Diese Abweichung kommt dadurch zustande, daß der Querschnitt des Strahlenbündels bereits etwas größer war, als die kleinste Sektoröffnung, um bei dem hohen Außenwiderstand noch mit Zeigerinstrument messen zu können. Aus der oberen Kurve in Fig. 16 erkennt man aber, daß einer bestimmten Abnahme der Lichtintensität an den Stellen I—IV infolge der verschiedenen Krümmung der Kurve verschieden große Änderungen des Photostromes entsprechen.

Zum Schluß wurde noch die Abhängigkeit des Photostromes von der belichteten Zellenoberfläche bei konstanter Beleuchtung geprüft, indem die wirksame Zellenoberfläche in festem Abstand von einer Lichtquelle mit Lochblenden verschiedenen Durchmessers abgedeckt wurde. Die Ergebnisse sind kurz folgende: Der Kurzschlußphotostrom verläuft proportional mit der belichteten Fläche, bei größeren Außenwiderständen R_a tritt dagegen eine immer stärkere Krümmung der Stromkurven auf, die genau so verlaufen, wie bei Veränderung der Beleuchtung und konstant gehaltener beleuchteter Zellenoberfläche.

Zusammenfassung: Bei Selen-Sperrschicht-Photozellen mit Vorderwandeffekt ist die Abhängigkeit des Photostromes von der Beleuchtungsstärke nur dann linear, wenn der Widerstand des äußeren Kreises verschwindend klein gegenüber dem Zellenwiderstand ist. Mit zunehmendem Widerstand im Außenkreis tritt eine immer stärker werdende Krümmung der Stromkurve in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke auf. Das gleiche gilt für die Abhängigkeit des Photostromes von der beleuchteten Zellenoberfläche. Die Photo-E.M.K. nähert sich mit steigender Beleuchtung einem Sättigungswert. Diese Ergebnisse sind wichtig für die Anwendung der Zellen zu Photometrierungszwecken.

Den Herren cand. phil. H. Schmidt und W. Maire, die einen großen Teil der vorliegenden Messungen ausführten, danke ich sehr für ihre Hilfe.

(Eingegangen 1. Juni 1932.)

BESPRECHUNGEN.

E. v. Angerer, Wissenschaftliche Photographie. Eine Einführung in Theorie und Praxis. VIII u. 185 S. mit 99 Figuren und 1 Tafel. Leipzig 1931. Akademische Verlagsgesellschaft. RM 11.—, geb. RM 12.80.

In letzter Zeit ist eine Reihe von zusammenfassenden Darstellungen der Photographie erschienen, welche die wissenschaftliche Seite dieser von Wissenschaftlern früher nicht selten als etwas anrüchig betrachteten Disziplin zum Gegenstand haben und beweisen, daß hier in letzter Zeit ein gründlicher Wandel eingetreten ist. Wenn gesagt wird, daß das vorliegende Büchlein sich seinen Vorgängern würdig anreiht, so soll damit auf das iterative Moment kein besonderer Ton fallen. Vielmehr besteht durchaus zu Recht, worauf auch der Verfasser im Vorwort hin-

weist, daß das Buch eine Lücke auszufüllen hat und darin besteht denn auch in der Tat seine Stärke. Das Schwierigste scheint hier in der Ermittlung dessen zu bestehen, was für den Wissenschaftler das Wichtigste aus der photographischen Praxis, für den photographisch sich Betätigenden das Wichtigste aus dem wissenschaftlichen Bestande seines Arbeitsgebietes ist. Aus dieser doppelten Fragestellung des Buches, die weder durch den Titel noch durch den Inhalt vermuten läßt, auf welche Seite das Hauptgewicht zu legen ist, folgen natürlich alle diejenigen Schwierigkeiten, die ein solches Kompromiß mit sich bringt und unter diesem Gesichtspunkte muß die geleistete Arbeit durchaus gewertet werden.

Dem rein wissenschaftlichen Teile der Photographie ist nach den einleitenden Bemerkungen hauptsächlich das zweite Kapitel gewidmet, das einen guten Überblick über den derzeitigen Stand der photographischen Forschung bietet. Das dritte Kapitel behandelt den photographischen Apparat, das vierte den Entwicklungsvorgang usw., und mit einem weiteren Abschnitt über die Auswertung des Negativs wird derjenige Teil des Buches beschlossen, der für den bei seinen Arbeiten sich der Photographie bedienenden Wissenschaftler das Wichtigste birgt. Zwei weitere Kapitel über Korrektur des Negativs und Positivverfahren sowie im Anhang zwei Abschnitte über den Becquerel-Herschel-Claydeneffekt geben dem Ganzen abrundend die rechte Gestalt.

Es läßt sich nicht verhehlen, daß aus zwei Gründen das Büchlein einen Fehler besitzt, der allen denjenigen Bearbeitungen notgedrungen anhaftet, die Gebiete in lebendiger Entwicklung betreffen. Dies gilt hier sowohl für die wissenschaftliche Seite der Photographie wie auch für die praktisch-industrielle, letzteres insofern, als die ständigen Veränderungen auf diesem Gebiete es gefährlich erscheinen lassen, die Eigenschaften irgendwelcher Handelsprodukte als Konstanten zu werten. Die ungeheure Entwicklung der Sensibilisierungstechnik überholt zur Zeit mit jedem Tage das Ergebnis des vorhergehenden, und man wünschte, daß dieser Tatsache im Interesse des das Beste Suchenden Rechnung getragen würde. Es sei auch erwähnt, daß der Röntgenphotographie und ihren Besonderheiten etwas mehr Beachtung geschenkt werden müßte (z. B. sind Verstärkungsfolien nicht erwähnt). Andererseits scheinen einzelne Gebiete, wie z. B. bestimmte sehr seltene Fehlererscheinungen im Verhältnis zum sonstigen Umfange etwas zu breit behandelt. Von solchen zum Teil allerdings durch Materie und Aufgabestellung bedingten Einschränkungen abgesehen muß gesagt werden, daß hier dem Physiker ein Hilfsmittel an die Hand gegeben wurde, das sich nach Umfang und Inhalt geschickt den Bedürfnissen anpaßt.

Heymer.

G. A. Bliss, Variationsrechnung. Deutsche Ausgabe hrsg. von F. Schwank. 8°. VIII u. 128 S., mit 47 Fig. Leipzig und Berlin 1932. B. G. Teubner. Geb. RM 6.30.

Das Buch gibt eine angenehme und dabei gediegene Einführung in die Variationsrechnung, und zwar in der Weise, daß, unter Voranstellung geschichtlicher Bemerkungen (Abschn. I), zunächst drei typische spezielle Probleme vollständig durchgeführt werden: Das Problem der kürzesten Entfernung, das der Brachistochrone (Kurve kürzester Fallzeit) und das des Rotationskörpers kleinster Oberfläche (Abschn. II—IV). Verfasser entwickelt an diesen Beispielen, zu deren Verständnis im allgemeinen keine besonderen Vorkenntnisse notwendig sind, bereits die wesentlichen Gedanken und Methoden der am Schlusse (Abschn. V) gegebenen allgemeineren Theorie. Ein Literaturverzeichnis und Sachregister sind beigegeben. Referent hält das Buch für sehr geeignet, dem Physiker den Zugang in dieses für ihn wichtige Gebiet zu erleichtern.

Haupt.

Berichtigung

zur Arbeit von H. Falkenhagen und E. L. Vernon, „Zur Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten verdünnter starker Elektrolyte", Physik. Zeitschr. **33**, 218, 1932.

Zu Formel (1): An Stelle von $1{,}97 \times 10^5$ setze $-1{,}97 \times 10^6$; anstatt $\sqrt{q}$ setze $\sqrt{qy}$.

In Formel (3) und (4) muß der Zahlenfaktor lauten $1{,}97 \times 10^6$.

Die Diskussion der speziellen Beispiele sowie die Zahlenwerte in Tabelle I bleiben hiervon unberührt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Halle Apotheker Dr. I. A. Müller für pharmazeutische und Nahrungsmittelchemie, Dr. E. Schulek an der Universität Budapest für chemische Analyse.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Heidelberg Dr. Artur Rosenthal zum ord. Professor der Mathematik ebenda, der Privatdozent an der Universität Bonn Dr. Ernst August Weiss zum a. o. Professor der Mathematik an derselben Hochschule, der Privatdozent für Chemie an der Universität München Dr. Alfred Bertho zum a. o. Professor daselbst, Professor Dr. Rudolf Ladenburg, wissenschaftliches Mitglied des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem zum Research-Professor an der Universität Princeton. N. J., der Lektor für Photographie an der Universität Marburg D. A. Schlegel zum Direktor der Bayrischen Staatslehranstalt für Lichtbildwesen (an Stelle des in den Ruhestand getretenen Professor H. Spörl), Dr. T. I. Nolan zum Professor für Chemie am University College in Dublin, Dr. Armin Dadieu zum a. o. Professor der anorganischen und physikalischen Chemie an der Technischen Hochschule in Graz, Professor V. Kohlschütter zum Direktor des chemischen Instituts der Universität Bern, Professor F. Ephraim zum Ordinarius für allgemeine organische Chemie und theoretische Chemie, an der Universität Bern.

Gestorben: Der emerit. ord. Professor für Physik und Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Graz Hofrat Dr. Albert von Ettingshausen, der frühere Professor für Reproduktionsverfahren an der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien Regierungsrat August Albert, der frühere ord. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Universität Straßburg Dr. Otto Oesterle in Bern.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.